Chem. 211 q — Limpricht.

GRUNDRISS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

GRUNDRISS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

VON

DR. H. LIMPRICHT,

ausserordentlichem Professor der Chemie und erstem Assistenten
am academischen Laboratorium zu Göttingen.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

BRAUNSCHWEIG

C. A. SCHWETSCHKE & SOHN
(M. BRUHN)

1855.

312. D.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Seinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Obermedicinalrath Wöhler,

als Zeichen der Dankbarkeit

der Verfasser.

Vorrede.

Zur Bearbeitung des vorliegenden Grundrisses der organischen Chemie veranlasste mich der Mangel eines kleineren Werkes, in welchem die organischen Stoffe nach dem Gerhardt-schen System geordnet wären.

Es ist mir sehr wohl bekannt, dass dieses System namentlich in Deutschland noch nicht viele Anhänger zählt; aber schwerlich wird einer, der sich die Mühe giebt genauer mit demselben bekannt zu werden, leugnen können, dass es dem jetzigen Stande der organischen Chemie angemessen ist. Es erlaubt eine übersichtliche Anordnung des täglich anwachsenden Materials dieser Wissenschaft und die Theorien, worauf es gegründet ist, haben Veranlassung zu zahlreichen Entdeckungen gegeben und sich deshalb als äusserst fruchtbringend bewährt.

Ich war bemüht möglichst vollständig die genauer untersuchten organischen Verbindungen und die wichtigsten Metamorphosen derselben anzuführen, und damit dieses ohne zu grosse Erweiterung des Umfanges des Werkes geschehen konnte, war ich genöthigt auf den erzählenden Styl zu verzichten und mich besonders bei Beschreibung der Darstellungsmethoden kurz zu fassen.

Das Zeichen für den Kohlenstoff habe ich Ɛ (= 12) gewählt, da in der That kein Kohlenstoff mit dem Aeq. C (= 6) bekannt ist. Einer gleichen Aenderung für das Aequivalent des Sauerstoffs und Schwefels — (Θ = 16 und S̶ = 32) — stellten sich einige basische Salze und der Krystallwassergehalt mehrerer Verbindungen entgegen, in welchen der Sauerstoff mit ungrader Aequivalentzahl vorkommt.

Was die Schreibweise der Formeln betrifft, so ist dieselbe nach der Ableitung von den Typen so einfach, dass sie ohne Schwierigkeiten verständlich ist; der einzige Nachtheil, welchen der Gebrauch derselben mit sich führt, besteht in der grösseren Raumerforderniss, weshalb ich auch, wo es ohne dem Verständniss zu schaden geschehen konnte, die empirischen Formeln der Verbindungen gebraucht habe.

Göttingen, im Juli 1855.

H. Limpricht.

Einleitung.

§. 1. Aequivalentgewichte. Die in diesem Grundrisse gebrauchten Aequivalentgewichte sind für

Wasserstoff,	H	=	1
Kohlenstoff,	C	=	12
Sauerstoff,	O	=	8
Stickstoff,	N	=	14
Chlor,	Cl	=	35,5
Schwefel,	S	=	16

u. s. w.

Für einige Metalle sind mehrere Aequivalentgewichte angenommen, z. B. für Eisen in den Oxydulsalzen Fe = 28 und für Eisen in den Oxydsalzen fe = $\frac{2}{3}$Fe = 18,66; für Platin im Platinchlorür Pt = 98 und für Platin im Platinchlorid pt = $\frac{1}{2}$Pt = 49 u. s. w.

Diese Annahme wird gerechtfertigt, wenn man Aequivalente diejenigen Gewichtsmengen der Grundstoffe nennt, welche sich gegenseitig in den Verbindungen vertreten können oder welche durch dieselbe Electricitätsmenge ausgeschieden werden.

Ein Aequivalent Kalium = 39 scheidet aus einem Eisenoxydulsalze ein Aequivalent Fe = 28 in Form von Eisenoxydulhydrat, aus einem Eisenoxydsalze dagegen nur ein Aequivalent fe = 18,66 in Form von Eisenoxydhydrat ab: es ist also Ka = 39 äquivalent mit Fe = 28 und fe = 18,66. Oder dieselbe Electricitätsmenge setzt aus einer Verbindung H = 1, oder Ka = 39, oder Fe = 28 (aus Eisenoxydulverbindungen), oder fe = 18,66 (aus Eisenoxydverbindungen) in Freiheit, woraus wieder folgt, dass H = 1, Ka = 39, Fe = 28, fe = 18,66 einander äquivalent sind. — Wo später im Texte Anwendung von mehreren Aequivalentgewichten für denselben Grundstoff gemacht ist, findet man dieses jedesmal bemerkt.

§. 2. Organische Verbindungen nennen wir alle diejenigen, welche Kohlenstoff enthalten; die organische Chemie kann man also definiren als Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Ausser Kohlenstoff enthalten die organischen Verbindungen am häufigsten noch Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, seltner die übrigen Grundstoffe.

Der Eintheilung der Chemie in anorganische und organische legte man anfangs die Abstammung der Stoffe zum Grunde und nannte diejenigen organische, welche nur im Thier- und Pflanzenorganismus gebildet, oder aus diesen auf künstlichem Wege dargestellt werden. Nachdem es aber geglückt ist ohne Hülfe der belebten Welt aus den Grundstoffen organische Verbindungen [1]) zu bereiten, kann die Abstammung nicht mehr maassgebend sein und indem wir Kohlensäure, Kohlenoxyd u. s. w. in die organische Chemie verweisen, fällt das alte Princip der Classification von selbst weg.

Ueber Definition der organischen Chemie als Chemie der zusammengesetzten Radicale vergl. §. 4.

§. 3. Die Anzahl der Aequivalente, welche von den Grundstoffen, namentlich vom Kohlenstoff und Wasserstoff in einem organischen Körper enthalten sein können, ist weit grösser, als bei den anorganischen: wir finden in einigen mehr als 50 Aequivalente Ȼ oder Ħ.

Nimmt man ein Aequivalent Kohlenstoff = 6 an, so stellt sich aus den Formeln aller genau untersuchten Stoffe heraus, dass die Anzahl der Kohlenstoffäquivalente immer eine grade ist; in §. 1 ist deshalb für Kohlenstoff das Aequivalent Ȼ = 12 gegeben und die Formel z. B. für Essigsäure $Ȼ_2 Ħ_4 O_4$ ist daher gleichbedeutend mit $C_4 Ħ_4 O_4$. —

Ein gleiches Gesetz der paaren Aequivalentzahlen scheint sich herauszustellen für Sauerstoff und Schwefel (Selen und Tellur); auch diese treten in fast allen genauer untersuchten organischen Verbindungen mit dem Aequivalente O = 16 und S = 32 oder einem Multiplum dieser Zahlen auf und mit grösster Wahrscheinlichkeit kann man behaupten, dass die Formeln organischer Verbindungen mit ungraden Sauerstoff- und Schwefeläquivalenten unrichtig sind. Aus diesem Gesetze folgt unmittelbar, dass Sauerstoff und Schwefel oder Verbindungen derselben z. B. Wasser und Schwefelwasserstoff, nur mit dem Wirkungswerth O = 16 und S = 32 oder $Ħ_2 O_2 = 18$ oder $Ħ_2 S_2 = 34$ von organischen Verbindungen assimilirt oder abgeschieden werden können.

Für die übrigen Grundstoffe: Wasserstoff, Metalle, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon gilt dieses Gesetz der paaren Aequivalentzahlen nicht; dagegen stellt sich bei der Prüfung aller genau bestimmten Formeln organischer Stoffe heraus, dass die Summe der Aequivalente, welche von den eben genannten Grundstoffen in organischen Verbindungen enthalten sind, eine paare ist, z. B. $Ȼ_2 (Ħ_4) O_4$ = Essigsäure; $Ȼ_2 \underbrace{(Ħ_3 K)}_{4} O_4$ = essigsaures Kali; $Ȼ_2 \underbrace{(Ħ_3 NĦ_4)}_{8} O_4$ = essigsaures Ammoniak; $Ȼ_2 \underbrace{Ħ_3 (Ȼ_2 Ħ_5)}_{Ħ = 8.} O_4$ = Essigäther.

§. 4. In den organischen Stoffen kommen Complexe von Kohlenstoff mit andern Grundstoffen vor, die, wie die Grundstoffe in den anorganischen, so in den organischen Stoffen die Rolle von Radicalen übernehmen; wie in den anorganischen Verbindungen die Elemente durch wechselseitige Zersetzung sich vertreten oder substituiren

1) Harnstoff wurde 1828 von Wöhler künstlich dargestellt.

können, so findet auch in den organischen Verbindungen **Substitution** eines Grundstoffs (z. B. H) oder eines zusammengesetzten Radicals durch ein andres zusammengesetztes Radical statt.

Man hat hienach die organische Chemie definirt als **Chemie der zusammengesetzten Radicale**, da aber in den anorganischen Körpern vielleicht auch zusammengesetzte Radicale vorkommen, so ist der in §. 2 angeführten Definition der Vorzug gegeben.

§. 5. In der Anordnung der Bestandtheile (Grundstoffe und zusammengesetzten Radicale) der organischen Verbindungen bemerkt man die grösste Aehnlichkeit mit gewissen anorganischen Verbindungen, so dass diese als **Typus** jener erscheinen. Wir stellen für die meisten organischen Verbindungen folgende 4 Typen auf,

$$\underset{\text{Wasserstoff}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} \qquad \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2} \qquad \underset{\text{Ammoniak}}{N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{Salzsäure}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

indem wir uns dieselben als durch Substitution eines oder mehrerer Aequivalente Wasserstoff in diesen Typen durch ein zusammengesetztes Radical entstanden denken, z. B.

$$\underset{\text{Typus Wasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} \quad \underset{\text{Aethylwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}} \quad \underset{\text{Aethyl.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}}; \quad \underset{\text{Typus Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2} \quad \underset{\text{Weingeist.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2} \quad \underset{\text{Aether.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2};$$

$$\underset{\text{Typus Ammoniak.}}{N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.} \quad \underset{\text{Aethylamin.}}{N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right.} \quad \underset{\text{Biäthylamin.}}{N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right.}; \quad \underset{\text{Typus Salzsäure.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} \quad \underset{\text{Aethylchlorür.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

Einige organische Verbindungen muss man auf gleiche Weise von andern anorganischen Verbindungen, die jedoch selbst einem der hier angeführten Typen entsprechen, abgeleitet denken, z. B.

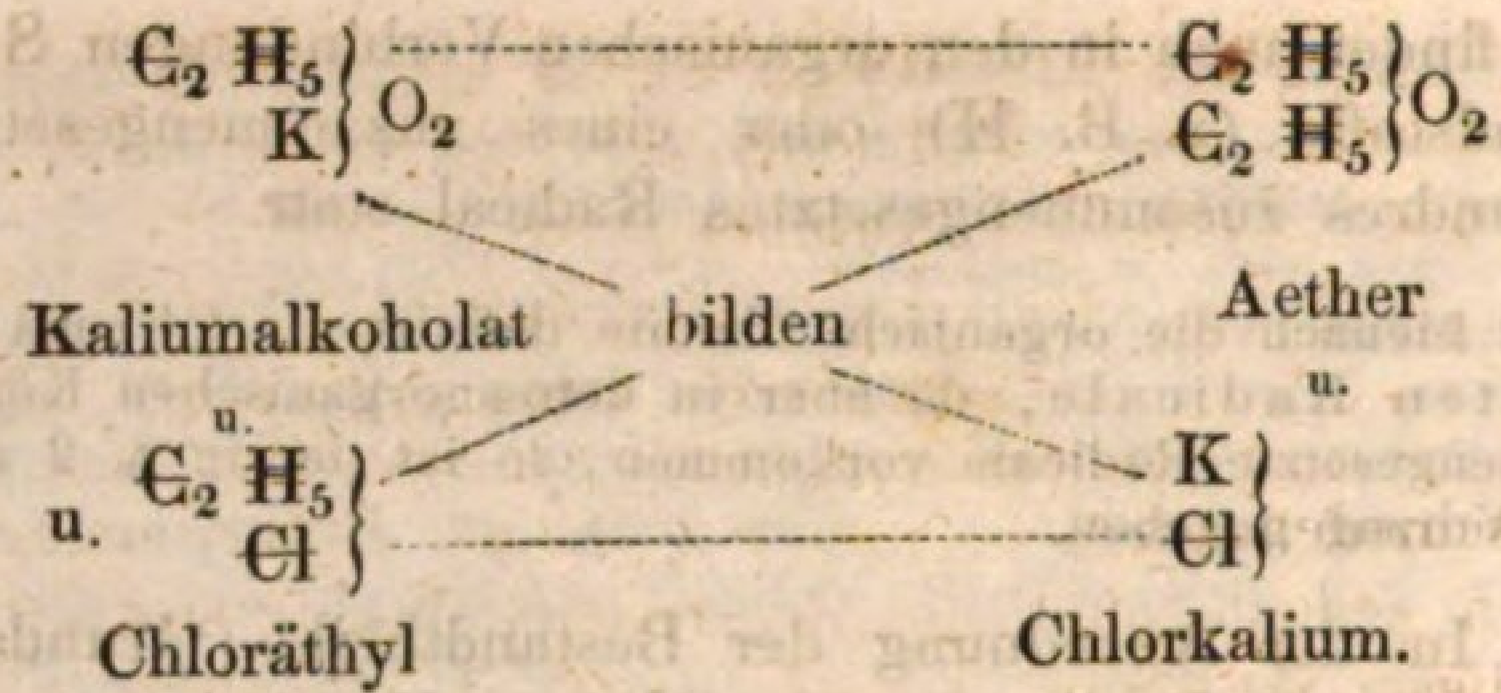
vom Schwefelwasserstoff, $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2$, entsprechend dem Typus Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$,

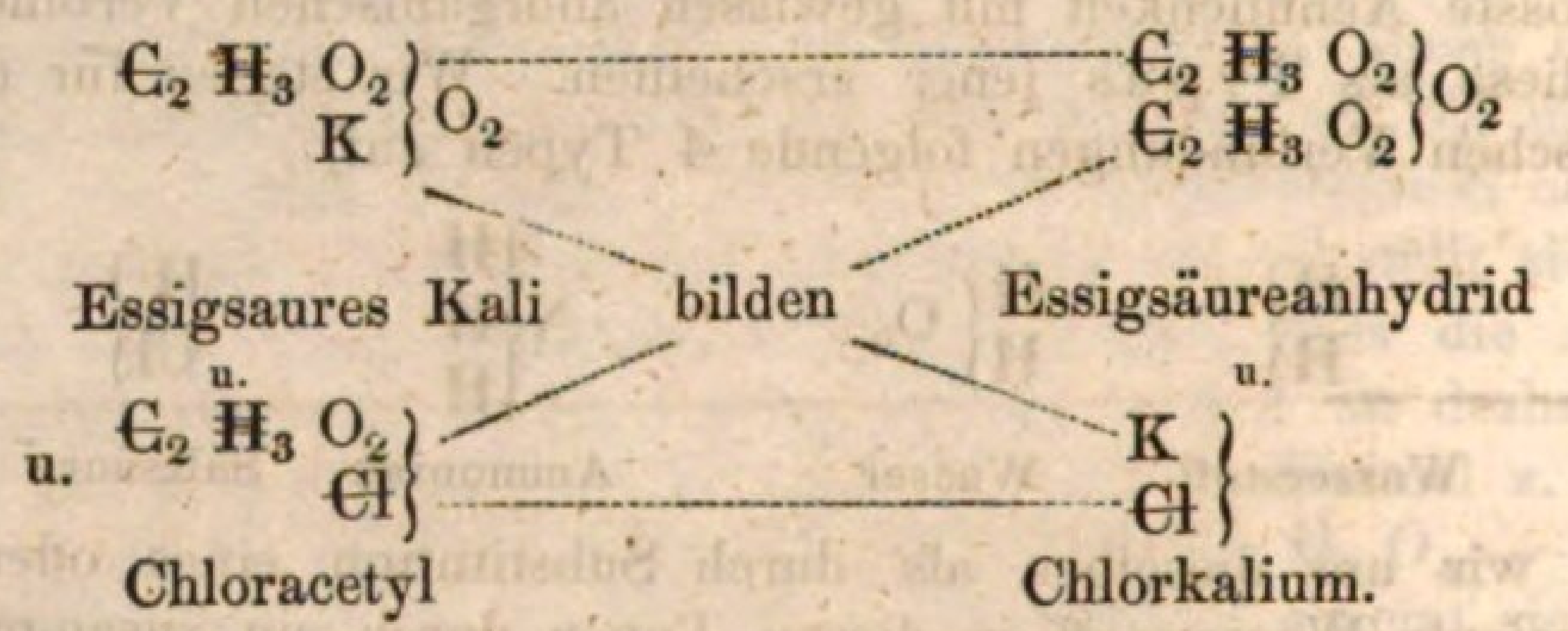
leiten sich durch Substitution des Wasserstoffs $\underset{\text{Aethylsulfhydrat.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2}$ u. $\underset{\text{Schwefeläthyl.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2}$

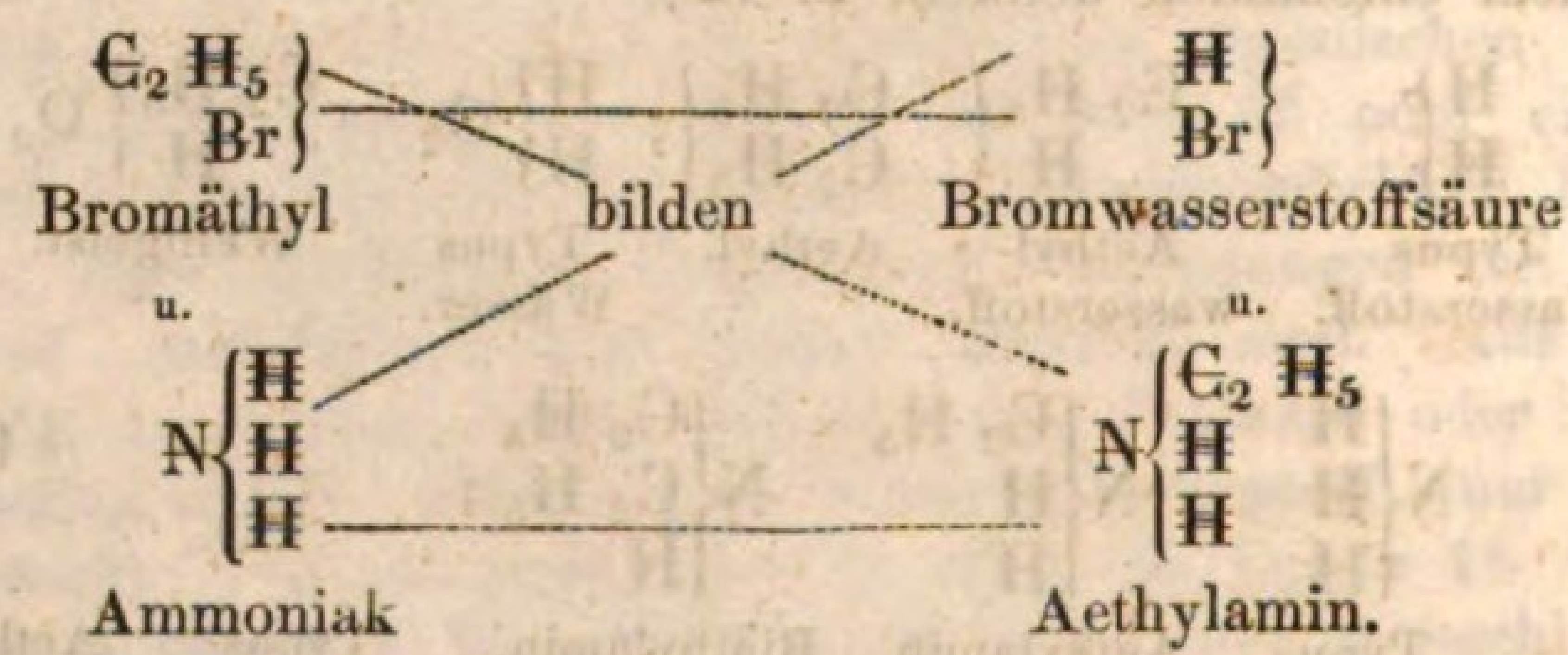
ab.

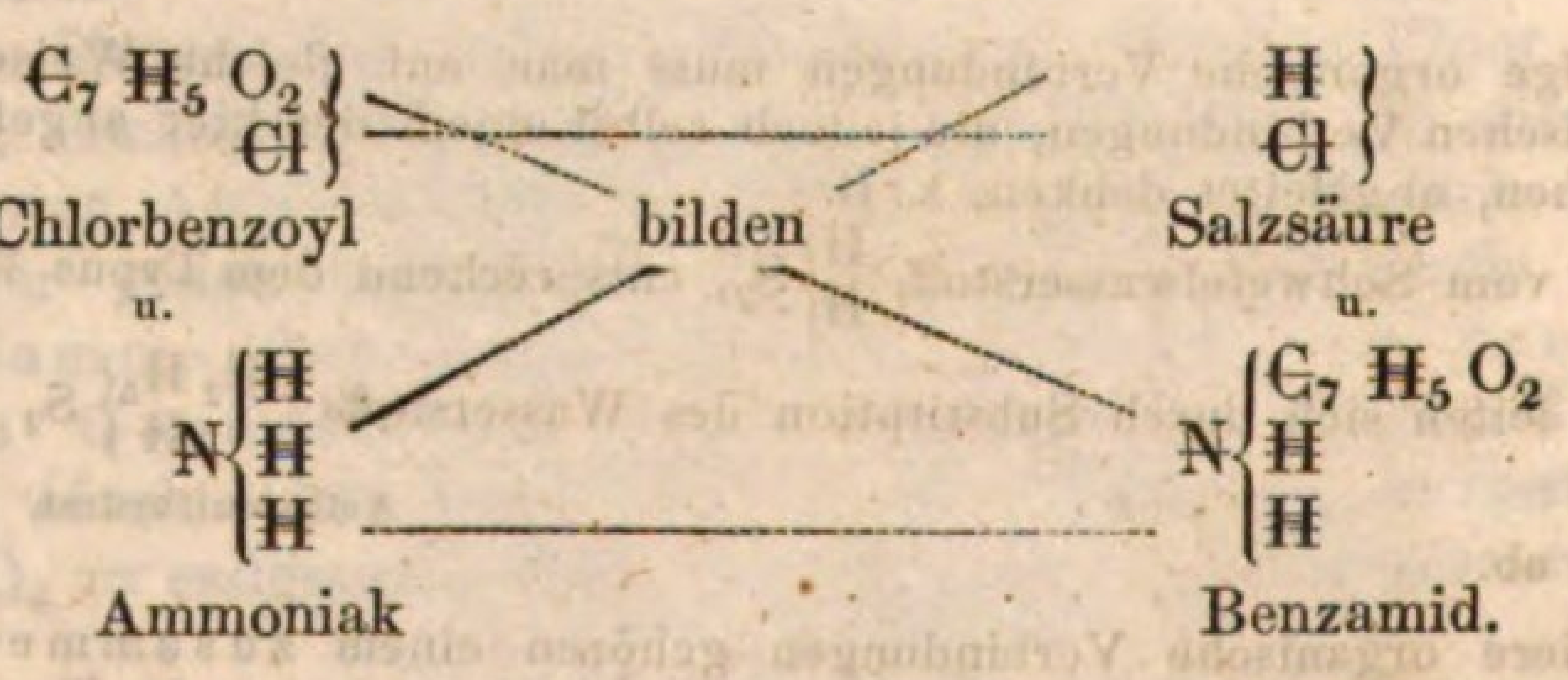
Andere organische Verbindungen gehören einem **zusammengesetzten Typus** an; so ist Ammoniumoxydhydrat eine Vereinigung der Typen Ammoniak und Wasser $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$; denkt man sich hierin 4 Aeq. H durch 4 Aeq. Aethyl substituirt, so entsteht das Tetraäthylammoniumoxydhydrat $= \left.\begin{matrix}N(C_2H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$. —

Diese Ableitung von den Typen giebt uns ein klares Bild von der Constitution der organischen Verbindungen und von den Zersetzungen, welche auf einander einwirkende bei ihrem Zusammentreffen erleiden. Wie bei den anorganischen Verbindungen findet in diesem Falle fast immer **wechselseitige Zersetzung** statt, z. B.









§. 6. Eine sehr häufig angewandte Eintheilung der anorganischen und organischen Stoffe ist die in electronegative und electropositive oder in Säuren und Basen. Dieser Gegensatz ist aber nur relativ, denn es giebt viele, die sowohl die Rolle einer Säure, als auch einer Base spielen, z. B. Antimonoxyd, arsenige Säure. Man kann vielmehr die Körper in Reihen bringen, deren Glieder um so entgegengesetztere Eigenschaften besitzen, je weiter von einander entfernte Stellen in der Reihe sie einnehmen, während zwischen zwei benachbarten Gliedern ein oft kaum bemerkbarer Unterschied vorhanden ist; z. B. die beiden Endglieder der Reihe

Kali
Thonerde
Antimonoxyd
Arsenige Säure
Schwefelsäure

sind so verschieden, dass sie nicht derselben Reihe anzugehören scheinen; werden jedoch auch die Zwischenglieder berücksichtigt, so verschwindet dieser Abstand und es findet ein allmäliger Uebergang von einem Gliede zum folgenden statt.

Die von demselben Typus sich ableitenden organischen Verbindungen können in eine solche Reihe gebracht werden, die ihre positive und negative Seite, ihre positiven, intermediären und negativen Glieder besitzt.

Typus.	Positive Glieder.	Intermediäre Glieder.	Negative Glieder.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ Wasserstoff	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}$ Aethylwasserstoff $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ Aethyl	$\left.\begin{matrix}CH_3O_2\\CH_3\end{matrix}\right\}$ Aceton	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}$ Aldehyd
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Wasser	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Alkohol $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2$ Aether	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2$ Essigäther.	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Essigsäure $\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$ Essigsäureanhydrid
$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ Salzsäure	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chloräthyl		$\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chloracetyl
$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$ Ammoniak	$N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right.$ Aethylamin $N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right.$ Biäthylamin $N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ Triäthylamin.		$N\left\{\begin{matrix}C_2H_3O_2\\H\\H\end{matrix}\right.$ Acetamid.

§. 7. Unter den organischen zu demselben Typus gehörenden Verbindungen findet man eine grosse Anzahl, die mit einer analogen Zusammensetzung die grösste Aehnlichkeit im Verhalten gegen dieselben Agentien vereinigen: Diejenigen, welche sich in der Zusammensetzung nur um CH_2 oder $n(CH_2)$ unterscheiden und correspondirende Eigenschaften besitzen, nennt man homolog. Diese homologen Verbindungen bilden wieder unter sich Reihen, deren Glieder um so entfernter von einander stehen, je grössere Differenz sie in der Zusammensetzung zeigen, d. h. je grösser der Multiplicator n ist; diese Reihen werden homologe Reihen genannt.

Eine solche Reihe bilden z. B. folgende Säuren:

Ameisensäure	— $C H_2 O_4$	— $n = 1$
Essigsäure	— $C_2 H_4 O_4$	— $n = 2$
Propionsäure	— $C_3 H_6 O_4$	— $n = 3$
Buttersäure	— $C_4 H_8 O_4$	— $n = 4$
Valeriansäure	— $C_5 H_{10} O_4$	— $n = 5$
:	: :	: : :
Caprinsäure	— $C_{10} H_{20} O_4$	— $n = 10$
:	: :	: : :
Stearinsäure	— $C_{18} H_{36} O_4$	— $n = 18$

ebenso die Alkohole:

Methylalkohol	$= C H_4 O_2$	— $n = 1$
Aethylalkohol	$= C_2 H_6 O_2$	— $n = 2$
Propylalkohol	$= C_3 H_8 O_2$	— $n = 3$
Butylalkohol	$= C_4 H_{10} O_2$	— $n = 4$
Amylalkohol	$= C_5 H_{12} O_2$	— $n = 5$

welche durch den Einfluss oxydirender Substanzen in wieder homologe Verbindungen übergeführt werden.

$C_2H_6O_2 + 2O = C_2H_4O_2 + 2HO$; $C_2H_4O_2 + 2O_2 = C_2H_4O_4 — n = 2$
Aethylalkohol, Aldehyd; Aldehyd, Essigsäure

$C_3H_8O_2 + 2O = C_3H_6O_2 + 2HO$; $C_3H_6O_2 + 2O = C_3H_6O_4 — n = 3$
Propylalkohol, Propylaldehyd; Propylaldehyd, Propionsäure

$C_4H_{10}O_2 + 2O = C_4H_8O_2 + 2HO$; $C_4H_8O_2 + 2O = C_4H_8O_4 — n = 4$
Butylalkohol, Butylaldehyd; Butylaldehyd, Buttersäure

$C_5H_{12}O_2 + 2O = C_5H_{10}O_2 + 2HO$; $C_5H_{10}O_2 + 2O = C_5H_{10}O_4 — n = 5$
Amylalkohol, Valeraldehyd; Valeraldehyd, Valeriansäure.

§. 8. In organischen Verbindungen können wir gewisse Grundstoffe oder Atomcomplexe Aequivalent gegen Aequivalent durch andere Grundstoffe oder Atomcomplexe ersetzen, ohne dass die Verbindung aufhört in vielen Fällen demselben Typus anzugehören oder ihren Character eingebüsst hat (Säure bleibt Säure, Base bleibt Base). Diese Umwandlung durch Substitution besteht in Auswechselung einiger oder aller Aequivalente Wasserstoff gegen eine gleiche Anzahl Aequiva-

lente Cl, Br, J, NO_4, NH_2, oder des Sauerstoffs gegen eine äquivalente Menge Schwefel u. s. w., z. B.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}C_2Cl_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Essigsäure — Trichloressigsäure.

$$N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right. \qquad N\left\{\begin{matrix}C_6H_4J\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Anilin — Jodanilin.

Trichloressigsäure und Jodanilin gehören demselben Typus an wie Essigsäure und Anilin und haben nicht aufgehört saure oder basische Eigenschaften zu besitzen.

Das in dem zusammengesetzten Radical durch Substitution eingetretene Chlor, Jod u. s. w. lässt sich nur nach Zerstörung der Verbindung durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen, woraus hervorgeht, dass die Eigenschaften des Chlors, Jods u. s. w. abhängig sind von der Stellung, welche sie in der organischen Verbindung einnehmen.

Durch wechselseitige Zersetzung entsteht z. B. aus

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Chloracetyl — Chlorsilber

u. — u.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Essigsaurem Silberoxyd; — Essigsäureanhydrid;

aus

$$\left.\begin{matrix}C_2Cl_3O_2\\Na\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\Na\end{matrix}\right\}O_2$$

Trichloressigsaurem Natron — Essigsaures Natron

u. — u.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}C_2Cl_3O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2$$

Essigsaurem Silberoxyd — Trichloressigsaures Silberoxyd.

Am häufigsten findet Substitution des Wasserstoffs statt, entweder durch Grundstoffe Cl, Br, J (Fl) oder durch Verbindungen, z. B. NO_4 (Untersalpetersäure) oder NH_2 (Amid) u. a.

Umgekehrt können auch Cl, Br u. s. w. wieder durch Wasserstoff substituirt werden.

Der Sauerstoff kann nur substituirt werden durch S, (Se u. Te). Beispiele für Vertretung des Stickstoffs durch P, As u. Sb kennt man noch nicht.

Der Kohlenstoff in den organischen Verbindungen kann nicht substituirt werden, denn es giebt keinen Körper, der dessen Rolle übernehmen könnte.

Zählt man zu den Substitutionsproducten nur die Verbindungen, welche den Character der Verbindung, woraus sie entstanden sind, beibehalten haben, so scheint die Substitution z. B. des Wasserstoffs durch Chlor, Untersalpetersäure u. s. w. nur im zusammengesetzten Radicale stattzufinden. Substitution durch organische Radicale, ebenfalls ohne Verlust des Hauptcharacters der Verbindung, erstreckt sich auch auf ausserhalb des zusammengesetzten Radicals befindlichen Wasserstoff, z. B. das basische Aethylamin $N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right.$ geht durch Vertauschung eines Aequivalents H gegen ein Aequivalent C_2H_5 in das gleichfalls basische Biäthylamin $N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right.$ über. Wird an Substitutionsproducte diese Anforderung nicht gestellt, so kann man zu ihnen alle Salze, als durch Substitution des Wasserstoffs in der Säure durch ein Metall gebildet, rechnen.

Obgleich in der Regel durch Substitution der Hauptcharacter einer Verbindung nicht verloren geht, so nimmt doch z. B. das Chlor, wenn es Wasserstoff in einer Verbindung vertritt, seinen electronegativen Character mit in die Verbindung herein und drückt denselben in dem Verhältnisse der Verbindung mehr auf, als sich die Anzahl der durch Chlor vertretenen Wasserstoffaequivalent mehrt, z. B.

$N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right.$;	$N\left\{\begin{matrix}C_6H_4Cl\\H\\H\end{matrix}\right.$;	$N\left\{\begin{matrix}C_6H_2Cl\\H\\H\end{matrix}\right.$
Anilin	Chloranilin	Trichloranilin

Anilin ist eine starke Base, Chloranilin besitzt schon schwächere basische Eigenschaften, die beim Trichloranilin vollkommen verloren gegangen sind.

Characteristik einiger organischer Verbindungen.*)

§. 9. Die zusammengesetzten Radicale sind aequivalent 1 oder 2 oder 3 Aequivalenten H. Um die Constitution der organischen Verbindungen mittelst der §. 5 erwähnten Typen zu erklären, müssen deshalb die Formeln letzterer in einigen Fällen verdoppelt oder verdreifacht werden. Z. B.

*) In wenigen Fällen sind alle Glieder, die zu einer Gruppe gehören, vollständig untersucht, und die zur Characteristik einer Grnppe angegebenen Eigenschaften können daher nur unbedingte Geltung für die besser bekannten Glieder haben; oft sind nur Entstehung und Zusammensetzung und wenige physikalische Eigenschaften einer Verbindung bekannt und diese allein haben bei Einreihung in eine bestimmte Gruppe maassgebend sein können. Z. B. von den zahlreichen mit dem Elayl homologen Kohlenwasserstoffen sind nur das Elayl und Tritylen genauer studirt; das Verhalten der von diesen sehr entfernt stehenden Kohlenwasserstoffe gegen Chlor kann von dem in §. 10 angegebenen abweichend sein u. s. w.

Succinyl, $C_4 H_4 O_4$, aequivalent H_2

$$\text{Typen} = \left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 \quad ; \quad N_2 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right. \quad ; \quad \left.\begin{matrix} H_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix} C_4 H_4 O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 \quad ; \quad N_2 \left\{\begin{matrix} C_4 H_4 O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right. \quad ; \quad \left.\begin{matrix} C_4 H_4 O_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$$

Succinylsäure. Succinamid. Chlorsuccinyl.

Radical der Cyanursäure, $C_3 N_3$, aequivalent H_3

$$\left.\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6 - \left.\begin{matrix} C_3 N_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$$

Typus. Cyanursäure.

Die Isolirung der meisten Radicale ist nach §. 3 nicht möglich, da die Zahl der in ihnen enthaltenen Aequivalente Wasserstoff, Chlor, Stickstoff u. s. w., eine ungrade ist.

Zu diesen gehören das Cyan, $C N$, die Alkoholradicale — Methyl, $C H_3$; Aethyl, $C_2 H_5$; Phenyl, $C_6 H_5$ — und die Radicale vieler Säuren — der Essigsäure, $C_2 H_3 O_2$; Cuminsäure, $C_{10} H_{11} O_2$. —

Aus den Verbindungen, welche für diese Radicale angesehen sind und mit ihnen gleiche procentische Zusammensetzung haben, lassen sich durch directe Vereinigung mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor etc. die Oxyde, Schwefelverbindungen und Chloride nicht darstellen und ihre Formeln sind nicht

$$C N \quad ; \quad C H_3 \quad ; \quad C_2 H_5 \quad ; \quad C_{10} H_{11} O_2$$

sondern

$$C_2 N_2 = \left.\begin{matrix} C N \\ C N \end{matrix}\right\} \; ; \; C_2 H_6 = \left.\begin{matrix} C H_3 \\ C H_3 \end{matrix}\right\} \; ; \; C_4 H_{10} = \left.\begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{matrix}\right\} \; ;$$

$$C_{20} H_{22} O_4 = \left.\begin{matrix} C_{10} H_{11} O_2 \\ C_{10} H_{11} O_2 \end{matrix}\right\}.$$

Eine andere, aber noch weniger untersuchte Classe von Verbindungen, welche alle Antimon, Arsen u. s. w. enthalten, zeichnen sich dagegen im isolirten Zustande durch ihre starke Affinität zum Sauerstoff, Chlor u. s. w. aus, und ihre Formel verstösst nicht gegen die §. 3 aufgestellte Regel; hieher gehören Stibmethyl $= (C H_3)_3 Sb$; Arsenäthyl $(C_2 H_5)_3 As$ u. a.

I. Vom Typus Wasserstoff leiten sich ab: *)

§. 10. I. **Durch Vertretung eines Aequivalents H durch ein Alkoholradical mehrere Reihen homologer Kohlenwasserstoffe:**

*) Bemerkenswerth ist, dass alle Radicale der vom Typus Wasserstoff sich ableitenden Verbindungen aequivalent einem Aequivalent H sind (mit Ausnahme des Kohlenoxyds $C O_2$).

Allgemeine Formel $C_n H_{2n+2}$

$$\text{Methylwasserstoff (Sumpfgas)} = C\,H_4 = \left.\begin{matrix} C\,H_3 \\ H \end{matrix}\right\}$$

$$\text{Aethylwasserstoff} = C_2\,H_6 = \left.\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$$

$$\vdots \qquad \vdots$$

$$\text{Tetrylwasserstoff} = C_4\,H_{10} = \left.\begin{matrix} C_4\,H_9 \\ H \end{matrix}\right\}$$

$$\text{Amylwasserstoff} = C_5\,H_{12} = \left.\begin{matrix} C_5\,H_{11} \\ H \end{matrix}\right\}$$

Allgemeine Formel $C_n H_{2n-6}$

$$\text{Benzin (Phenylwasserstoff)} = C_6\,H_6 = \left.\begin{matrix} C_6\,H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$$

$$\text{Toluol} = C_7\,H_8 = \left.\begin{matrix} C_7\,H_7 \\ H \end{matrix}\right\}$$

$$\text{Xylen} = C_8\,H_{10} = \left.\begin{matrix} C_8\,H_9 \\ H \end{matrix}\right\}$$

$$\text{Cumol} = C_9\,H_{12} = \left.\begin{matrix} C_9\,H_{11} \\ H \end{matrix}\right\}$$

$$\text{Cymen} = C_{10}\,H_{14} = \left.\begin{matrix} C_{10}\,H_{13} \\ H \end{matrix}\right\}$$

u. s. w.

Die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$ bilden sich bei Fäulniss oder trockner Destillation organischer Stoffe ($C\,H_4$ aus dem Holze); aus den Jod-, Chlor etc. Verbindungen desselben Radicals durch Zink;

$$2\left(\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ J \end{matrix}\right\}\right) + 2\,Zn = 2\,Zn\,J + \left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} + C_5\,H_{10}$$

Jodamyl — Amylwasserstoff — Amylen

durch Einwirkung des Wassers auf einige Metallverbindungen des Radicals;

$$\left.\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ Zn \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Zn \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Zinkäthyl — Aethylwasserstoff — Zinkoxydhydrat

u. s. w.

Es sind gasförmige oder flüssige, indifferente Verbindungen, auf welche Chlorgas substituirend einwirkt,

$$(C_2\,H_6 + 2\,Cl = C_2\,H_5\,Cl + H\,Cl).$$

Die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$ entstehen bei trockner Destillation einiger organischer Stoffe, wie Steinkohlen, Holz, Toluharz u. s. w. oder gewisser Salze einiger Säuren (Benzin aus benzoesauren, Cumol aus cuminsauren Salzen u. s. w.), oder durch Zerlegung eines Alkohols mit Kali (Cymen aus Cuminalkohol); oder finden sich in natürlich vorkommenden Substanzen (Cymen im römischen Kümmelöl) u. s. w.

Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie flüssig, können aber zum Theil schon bei 0° fest werden (Benzin) und lassen sich ohne Zersetzung destilliren. Mit Schwefelsäuren bilden sie gepaarte Schwefelsäuren

$$\text{Sulfophenylsäure } C_6H_6S_2O_6 = \left.\begin{matrix}C_6H_5S_2O_4\\ H\end{matrix}\right\} O_2;$$

mit Chlor oder Brom vereinigen sie sich ohne Ausscheidung von Salzsäure

$$C_6H_6 + Cl_6 = C_6H_6Cl_6$$

und aus diesen Verbindungen tritt erst beim Erhitzen mit weingeistigem Kali Salzsäure aus

$$C_6H_6Cl_6 = C_6H_3Cl_3 + 3HCl;$$

mit Salpetersäure oder einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt, entsteht eine Nitro- oder Binitroverbindung,

$$C_6H_6 + NHO_6 = \underset{\text{Nitrobenzin.}}{C_6H_5(NO_4)} + 2HO$$

$$C_6H_6 + 2NHO_6 = \underset{\text{Binitrobenzin,}}{C_6H_4(NO_4)_2} + 4HO$$

die bei Einwirkung von Ammonium- oder Kaliumsulfhydrat in eine Amidbase verwandelt wird.

$$C_6H_5(NO_4) + 6HS = 4HO + 6S + \underbrace{C_6H_5(NH_2) = N\begin{cases}C_6H_5\\ H\\ H\end{cases}}_{\text{Anilin.}}$$

$$C_6H_4(NO_4)_2 + 6HS = 4HO + 6S + \underbrace{C_6H_4(NO_4)(NH_2) = N\begin{cases}C_6H_4(NO_4)\\ H\\ H\end{cases}}_{\text{Nitranilin.}}$$

Die Constitution einer anderen Reihe homologer Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel C_nH_{2n} ist noch nicht bekannt.

Elayl	=	C_2H_4
Tritylen	=	C_3H_6
Tetrylen	=	C_4H_8
Amylen	=	C_5H_{10}

u. s. w.

Sie finden sich unter den Destillationsproducten der Steinkohlen, bilden sich aus Weingeist und den homologen Alkoholen, wenn diese mit überschüssiger Schwefelsäure erhitzt, oder ihre Dämpfe durch ein rothglühendes Rohr geleitet — oder die Jod-, Brom- u. s. w. -Verbindungen der Alkoholradicale mit Metallen (Zink) erhitzt werden.

Ferner bei Destillation einiger Salze der fetten Säuren ($C_nH_{2n}O_4$), auch bei Destillation der Glieder dieser Säurereihe mit höherem Siedepunkt für sich, oder beim Leiten ihrer Dämpfe durch ein rothglühendes Rohr.

Diese Kohlenwasserstoffe sind bei gewöhnlicher Temperatur theils gasförmig (Elayl C_2H_4), theils flüssig (Amylen C_5H_{10}), theils fest (Ceroten $C_{27}H_{54}$).

Mit Chlor, Brom oder Jod zusammengebracht, nehmen einige anfangs 2 Aeq. dieser Grundstoffe ohne Abscheidung von Wasserstoff auf, der erst bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors oder Broms in Form von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff austritt; diesen Produkten wird durch Alkalien ein Aequivalent HCl entzogen, so dass zwei Reihen von Verbindungen entstehen; z. B.

Durch directe Einwirkung des Cl entstehen aus Elayl:

$$\begin{array}{lcll} C_2 H_4 Cl_2 & = & C_2 H_3 Cl & (+ H Cl) \\ C_2 H_3 Cl_3 & = & C_2 H_2 Cl_2 & (+ H Cl) \\ C_2 H_2 Cl_4 & = & C_2 H\ Cl_3 & (+ H Cl) \\ C_2 H\ Cl_5 & = & C_2 Cl_4 & (+ H Cl) \\ C_2 Cl_6 & & & \end{array}$$

Concentrirte Schwefelsäure absorbirt viele von ihnen und bei der Destillation nach dem Verdünnen mit Wasser entweicht ein Alkohol, der eine gleiche Anzahl Kohlenstoffäquivalente enthält.

§. 11. II. Durch Vertretung eines Aequivalent H durch ein Alkoholradical, des andern durch ein Metall folgende Verbindungen:

$$\text{Zinkmethyl} = C H_3 Zn = \left.\begin{array}{l} C\ H_3 \\ Zn \end{array}\right\}$$

$$\text{Zinkäthyl} = C_2 H_5 Zn = \left.\begin{array}{l} C_2\ H_5 \\ Zn \end{array}\right\}$$

$$\text{Zinkamyl} = C_5 H_{11} Zn = \left.\begin{array}{l} C_5 H_{11} \\ Zn \end{array}\right\}$$

Diese bilden sich bei Einwirkung des Zinks auf die Jodverbindungen derselben Radicale, sind zum Theil selbstentzündlich und zerlegen sich mit Wasser in Berührung in Zinkoxydhydrat und einen Kohlenwasserstoff $C_n H_{2n+2}$ (§. 10).

§. 12. III. Durch Vertretung beider Aequivalente H durch ein Alkoholradical eine Reihe homologer Kohlenwasserstoffe, die sogenannten Alkoholradicale (§. 9).

Allgemeine Formel $C_n H_{2n+2}$

$$\text{Methyl} = C_2 H_6 = \left.\begin{array}{l} C\ H_3 \\ C\ H_3 \end{array}\right\}$$

$$\text{Aethyl} = C_4 H_{10} = \left.\begin{array}{l} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{array}\right\}$$

$$\begin{array}{l}\text{Tetryl} \\ \text{(Butyl)}\end{array} = C_8 H_{18} = \left.\begin{array}{l} C_4 H_9 \\ C_4 H_9 \end{array}\right\}$$

$$\text{Amyl} = C_{10} H_{22} = \left.\begin{array}{l} C_5 H_{11} \\ C_5 H_{11} \end{array}\right\}$$

$$\text{Caproyl} = C_{12} H_{26} = \left.\begin{array}{l} C_6 H_{13} \\ C_6 H_{13} \end{array}\right\}$$

Sie bilden sich bei Zersetzung eines Salzes aus der Reihe der fetten Säuren durch den galvanischen Strom,

$$\underset{\text{Essigsaures Kali.}}{2(C_2 H_3 KO_4)} + 2 HO = \underset{\text{Methyl.}}{C_2 H_6} + 2 H + CO_4 + CK_2 O_6$$

oder der Jod-, Brom- u. s. w. Verbindungen der Alkoholradicale mittelst Kalium, Zink u. s. w.

$$\underset{\text{Jodmethyl.}}{2\ C H_3 J} + 2 Zn = \underset{\text{Methyl.}}{C_2 H_6} + 2 Zn\ J$$

Es sind gasförmige oder flüssige Verbindungen, die mit Sauerstoff, Schwefel und Jod sich nicht vereinigen, mit Chlor Substitutionsprodukte bilden.

§. 13. IV. Durch Vertretung beider Aequivalente H durch selen-, tellur-, arsen- oder zinnhaltige Radicale mehrere Verbindungen, die gleich vielen Metallen sich direct mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor u. s. w. vereinigen.

$$\text{Methyl-Kakodyl} = 2\, C_2 H_6 As = \left.\begin{matrix}(C H_3)_2 As\\ (C H_3)_2 As\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Aethyl-Kakodyl} = 2\, C_4 H_{10} As = \left.\begin{matrix}(C_2 H_5)_2 As\\ (C_2 H_5)_2 As\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Selenäthyl} = C_4 H_{10} Se_2 = \left.\begin{matrix}C_2 H_5 Se\\ C_2 H_5 Se\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Tellurmethyl} = C_2 H_6 Te_2 = \left.\begin{matrix}C H_3 Te\\ C H_3 Te\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Telluräthyl} = C_4 H_{10} Te_2 = \left.\begin{matrix}C_2 H_5 Te\\ C_2 H_5 Te\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Stannäthyl} = 2\, C_2 H_{10} Sn = \left.\begin{matrix}C_2 H_5 Sn\\ C_2 H_5 Sn\end{matrix}\right\}$$

Aehnliche Verbindungen, die Blei, Quecksilber u. s. w. enthalten, kommen wahrscheinlich vor, sind aber noch nicht isolirt.

Diese Verbindungen entstehen bei Destillation der Selenkaliums oder Tellurkaliums mit methyl- oder aethylschwefelsaurem Kali (Selenäthyl, Tellurmethyl); der arsenigen Säure mit Salzen aus der Reihe der fetten Säuren (Kakodyl aus arseniger Säure und essigsaurem Kali); aus den Jodverbindungen der Alkoholradicale, wenn Metalle für sich (Zinn) oder mit Kalium oder Natrium legirt darauf einwirken.

Es sind ölige Flüssigkeiten, von denen einige sich an der Luft entzünden, bei langsamer Absorption des Sauerstoffs stark basische Oxyde direct mit Chlor, Brom, Jod — Chlorüre, Bromüre, Jodüre, mit Schwefel — Sulfüre u. s. w. bilden und mit Salpetersäure behandelt unter Entwickelung rother Dämpfe in salpetersaure Salze übergehen.

§. 14. V. Durch Vertretung eines Aequivalents H durch ein Säureradical mehrere Reihen Aldehyde.

Allgemeine Formel $C_n H_{2n} O_2$

$$\text{Acetylaldehyd} = C_2 H_4 O_2 = \left.\begin{matrix}C_2 H_3 O_2\\ H\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Propylaldehyd} = C_3 H_6 O_2 = \left.\begin{matrix}C_3 H_5 O_2\\ H\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Butaldehyd} = C_4 H_8 O_2 = \left.\begin{matrix}C_4 H_7 O_2\\ H\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Valeraldehyd} = C_5 H_{10} O_2 = \left.\begin{matrix}C_5 H_9 O_2\\ H\end{matrix}\right\}$$

|

$$\text{Caprinaldehyd} = C_{10} H_{20} O_2 = \left.\begin{matrix}C_{10} H_{19} O_2\\ H\end{matrix}\right\}$$

|

$$\text{Cetylaldehyd} = C_{16} H_{32} O_2 = \left.\begin{matrix}C_{16} H_{31} O_2\\ H\end{matrix}\right\}$$

Allgemeine Formel $C_n H_{2n-8} O_2$

Bittermandelöl (Benzaldehyd) $= C_7 H_6 O_2 = \left.\begin{matrix} C_7 H_5 O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$

Cuminol (Cuminaldehyd) $= C_{10} H_{12} O_2 = \left.\begin{matrix} C_{10} H_{11} O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$

Allgemeine Formel $C_n H_{2n-8} O_4$

Salicylige Säure (Salicylaldehyd) $= C_7 H_6 O_4 = \left.\begin{matrix} C_7 H_5 O_4 \\ H \end{matrix}\right\}$

Anisylige Säure (Anisaldehyd) $= C_8 H_8 O_4 = \left.\begin{matrix} C_8 H_7 O_4 \\ H \end{matrix}\right\}$

Zimmtaldehyd $= C_9 H_8 O_2 = \left.\begin{matrix} C_9 H_7 O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$

Vielleicht Angelikaaldehyd $= C_5 H_8 O_2 = \left.\begin{matrix} C_5 H_7 O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$

" Furfurol $= C_5 H_4 O_4 = \left.\begin{matrix} C_5 H_3 O_4 \\ H \end{matrix}\right\}$

" Acrolein $= C_3 H_4 O_2 = \left.\begin{matrix} C_3 H_3 O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$

Die Aldehyde, deren allgemeine Formel $C_n H_{2n} O_2$ ist, entstehen durch Oxydation aus Alkoholen (der Formel $C_n H_{2n+2} O_2$) und aus albuminartigen Stoffen;

$$\underset{\text{Weingeist}}{C_2 H_6 O_2} + O_2 = \underset{\text{Acetylaldehyd}}{C_2 H_4 O_2} + 2 H_6$$

durch Destillation andrer Verbindungen für sich (Oenantaldehyd aus Ricinusöl) oder mit Kalihydrat (Caprylaldehyd aus Ricinusöl), oder finden sich in natürlich vorkommenden Verbindungen (Caprinaldehyd im Rautenöl). Einige mit diesen Aldehyden isomerische, aber in einigen Eigenschaften davon abweichende Verbindungen erhält man bei trockener Destillation gewisser Salze aus der Reihe der fetten Säuren (Propylal, Butyral und Valeral aus propionsauren, buttersauren und valeriansauren Salzen).

Es sind flüssige und feste indifferente Verbindungen, die leicht durch Sauerstoffaufnahme in Säuren übergehen,

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{C_2 H_4 O_2} + O_2 = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2 H_4 O_4}; \quad \underset{\text{Caprinaldehyd}}{C_{10} H_{20} O_2} + O_2 = \underset{\text{Caprinsäure}}{C_{10} H_{20} O_4}$$

aus Silberlösung in der Wärme Metall abscheiden, mit (weingeistigem) Kali in eine Säure, die dasselbe Radical enthält (Valeraldehyd in Valeriansäure, Oenanthol in Oenanthylsäure) und nicht näher untersuchte Verbindungen (Aldehydharze) zerfallen. Mit einem Aequivalent Ammoniak vereinigen sie sich zu krystallisirenden Verbindungen, Aldehydammoniake

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{C_2 H_4 O_2} + N H_3 = \left.\begin{matrix} C_2 H_3 O_2 \\ N H_4 \end{matrix}\right\}$$

Aus einigen dieser Aldehydammoniake hat man durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs schwefelhaltige Basen dargestellt

$$3\,C_2H_3(NH_4)O_2 + 4\,HS = C_6H_{13}NS_4 + 2\,NH_3 + 6\,HO;$$

Aldehydammoniak — Thialdin

$$C_{15}H_{31}NS_4 = \text{Valeraldin.}$$

und durch Erwärmen mit Blausäure und Salzsäure Verbindungen,

$$C_2H_4O_2 + CNH + 2\,HO = C_3H_7NO_4$$

Aldehyd — Blausäure — Alanin

$$C_6H_{13}NO_4 = \text{Leucin}$$

die bei Einwirkung salpetriger Säure in zweibasische Säuren übergehen

$$2\,C_3H_7NO_4 + 2\,NO_3 = C_6H_{12}O_{12} + 4\,N + 2\,HO; \quad C_{24}H_{24}O_{12}$$

Alanin — Milchsäure — Leucinsäure.

Mit den zweifach schwefligsauren Alkalien gehen die Aldehyde krystallisirende Verbindungen ein.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\NH_4\end{matrix}\right\}S_2O_4 = \text{Schwefligsaures Aldehydammoniak}$$

$$\left.\begin{matrix}C_7H_{13}O_2\\Na\end{matrix}\right\}S_2O_4 + 4\text{ aq.} = \text{Schwefligsaures Oenanthol-Natrium}$$

Propylal, Butyral und Valeral vereinigen sich nicht mit Ammoniak.

Die Aldehyde der Formel $C_nH_{2n-8}O_2$, Bittermandelöl und Cuminol, und der Zimmtaldehyd entstehen aus Alkoholen (Benzalkohol, Cuminalkohol und Zimmtalkohol) oder aus albuminartigen Stoffen (das Bittermandelöl) durch Oxydation; oder durch Gährung (Bittermandelöl aus Amygdalin); oder sind in ätherischen Oelen enthalten (Cuminol im röm. Kümmelöl, Zimmtaldehyd im Cassia- und Zimmtöl.)

Es sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten, die gegen Sauerstoff wie die vorigen Aldehyde sich verhalten (Bittermandelöl geht in Benzoesäure über u. s. w.); weingeistiges Kali zerlegt sie in eine Säure und einen Alkohol

$$2\,C_7H_6O_2 + 2HO = C_7H_6O_4 + C_7H_8O_2;$$

Bittermandelöl — Benzoesäure — Benzalkohol

mit 2 Aequivalenten Ammoniak vereinigen sich 3 Aequivalente des Aldehyds unter Abscheidung von 6 Aequivalenten Wasser zu einer indifferenten Verbindung

$$3\,C_7H_6O_2 + 2\,NH_3 = C_{21}H_{18}N_2 + 6\,HO$$

Bittermandelöl — Hydrobenzamid

welche bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff eine dem Aldehyd correspondirende Schwefelverbindung unter Austritt von Ammoniak bildet.

$$C_{21}H_{18}N_2 + 6\,HS = 3\,C_7H_6S_2 + 2\,NH_3$$

Hydrobenzamid — Sulfobenzaldehyd

Beim Verdunsten des mit Blausäure und Salzsäure versetzten Bittermandelöls entsteht eine mit Bittermandelöl gepaarte Ameisensäure.

$$2\,C_7H_6O_2 + 2\,CNH + 8\,HO = 2\,NH_3 + C_{16}H_{16}O_{12}$$

Bittermandelöl — Mandelsäure.

Mit den sauren schwefligsauren Alkalien verbinden sich diese Aldehyde, wie die vorigen.

$$\left.\begin{matrix}C_7 N_5 H_2 \\ Na\end{matrix}\right\} S_2 O_4 + 3\ aq. = \text{schwefligsaures Bittermandelöl-Kalium}$$

Salicylaldehyd und Anisaldehyd ($C_n H_{2n-8} O_4$) werden aus Saligenin und Anisöl durch Oxydation gewonnen; der Salicylaldehyd findet sich ausserdem in einigen Pflanzen (Spiräaarten).

Es sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten, durch oxydirende Einflüsse in Salicylsäure und Anissäure übergehend, gegen Ammoniak sich wie die vorigen Aldehyde verhaltend

$$\underset{\text{Salicylaldehyd}}{3\ C_7 N_6 H_4} + 2\ NH_3 = \underset{\text{Salhydramid}}{C_{21} H_{18} N_2 O_6} + 6\ HO$$

und mit den sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirende Verbindungen bildend.

$$\left.\begin{matrix}C_8 H_7 O_4 \\ Na\end{matrix}\right\} S_2 O_4 + 2\ aq. = \text{Schwefligsaures Anisyl-Natrium}$$

Der Salicylaldehyd bildet mit den Metallen Salze.

Angelikaaldehyd verwandelt sich unter Wasserstoffentwicklung in Angelikasäure bei Behandlung mit Kalihydrat. — Aus Furfurol hat man durch Oxydation noch keine Säure dargestellt; gegen Ammoniak verhält es sich wie die zuletzt erwähnten Aldehyde. — Mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigen sich beide nicht.

Acrolein geht durch Sauerstoffaufnahme leicht in Acrylsäure über.

§. 15. VI. Durch Vertretung des einen Aequivalents H durch ein Säureradical, des andern durch ein Alkoholradical die Acetone

Allgemeine Formel $C_n H_{2n} O_2$

$$\text{Aceton} = C_3 H_6 O_2 = \left.\begin{matrix}C_2 H_3 O_2 \\ C H_3\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Propion} = C_5 H_{10} O_2 = \left.\begin{matrix}C_3 H_5 O_2 \\ C_2 H_5\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Butyron} = C_7 H_{14} O_2 = \left.\begin{matrix}C_4 H_7 O_2 \\ C_3 H_7\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Valeron} = C_9 H_{18} O_2 = \left.\begin{matrix}C_5 H_9 O_2 \\ C_4 H_9\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Capron} = C_{11} H_{22} O_2 = \left.\begin{matrix}C_6 H_{11} O_2 \\ C_5 H_{11}\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Caprylon} = C_{15} H_{30} O_2 = \left.\begin{matrix}C_8 H_{15} O_2 \\ C_7 H_{15}\end{matrix}\right\}$$

| | |

$$\text{Benzophenon} = C_{13} H_{10} O_2 = \left.\begin{matrix}C_7 H_5 O_2 \\ C_6 H_5\end{matrix}\right\}$$

u. s. w.

Sie bilden sich bei trockner Destillation vieler Salze aus der Fettsäurereihe (Aceton aus essigsauren, Butyron aus buttersauren Salzen u. s. w.) und des Zuckers, der Citronensäure, Weinsäure u. s. w. (Aceton).

Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie flüssig oder fest; die Glieder der Reihe mit geringerem Kohlenstoffgehalt nehmen aus der Luft Sauerstoff auf und gehen mit den sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirende Verbindungen ein.

Benzophenon zeigt diese Eigenschaften nicht.

Es ist möglich, dass den Acetonen eine andere rationelle Formel zukommt, z. B.

$$\text{Aceton } C_3 H_6 O_2 = \left.\begin{matrix} C_2 H_2 (CH_3) O_2 \\ H \end{matrix}\right\};$$

die Verbindungen mit den sauren schwefligsauren Alkalien würden dann eine den entsprechenden Aldehydverbindungen analoge Formel bekommen, z. B.

$$\left.\begin{matrix} C_2 H_2 (CH_3) O_2 \\ Na \end{matrix}\right\} S_2 O_4 + 2 \text{ aq.}$$

II. Vom Typus Wasser leiten sich ab:

§. 16. I. Durch Vertretung eines Aequivalents H durch ein Alkoholradical mehrere Reihen homologer Alkohole.

$$\text{Allgemeine Formel } C_n H_{2n+2} O_2$$

$$\text{Holzgeist} = C H_4 O_2 = \left.\begin{matrix} C H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

$$\text{Weingeist} = C_2 H_6 O_2 = \left.\begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

$$\text{Propylalkohol} = C_3 H_8 O_2 = \left.\begin{matrix} C_3 H_7 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

$$\text{Butylalkohol} = C_4 H_{10} O_2 = \left.\begin{matrix} C_4 H_9 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

$$\text{Amylalkohol} = C_5 H_{12} O_2 = \left.\begin{matrix} C_5 H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

$$\text{Capronalkohol} = C_6 H_{14} O_2 = \left.\begin{matrix} C_6 H_{13} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

. . .

$$\text{Cetylalkohol} = C_{16} H_{34} O_2 = \left.\begin{matrix} C_{16} H_{33} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

. . .

$$\text{Cerylalkohol} = C_{27} H_{56} O_2 = \left.\begin{matrix} C_{27} H_{55} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

. . .

$$\text{Melissylalkohol} = C_{30} H_{62} O_2 = \left.\begin{matrix} C_{30} H_{61} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Allgemeine Formel $C_n H_{2n-6} O_2$

$$\text{Benzalkohol} = C_7 H_8 O_2 = \left.\begin{matrix} C_7 H_7 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

$$\text{Cuminalkohol} = C_{10} H_{14} O_2 = \left.\begin{matrix} C_{10} H_{13} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

$$\text{Zimmtalkohol} = C_9 H_{10} O_2 = \left.\begin{matrix} C_9 H_9 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

$$\text{Phenylalkohol} = C_6 H_6 O_2 = \left.\begin{matrix} C_6 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

$$\left(\text{Saligenin} = C_7 H_8 O_4 = \left.\begin{matrix} C_7 H_7 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2\right)$$

Die Alkohole der ersten Reihe entstehen bei der trocknen Destillation des Holzes (Holzgeist), durch Gährung aus Zucker (Weingeist, Propylalkohol, Butylalkohol, Fuselöl, Capronalkohol), durch Erhitzen einer Lösung der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ (§. 10) in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser (Weingeist, Propylalkohol), durch Zerlegung von Fetten mit Kali (Cetylalkohol aus Wallraht, Cerylalkohol aus chinesischem Wachs, Melissylalkohol aus Bienenwachs.)

Sie sind flüssig oder fest, ohne Reaction auf Pflanzenfarben und meistens ohne Zersetzung flüchtig; bei Einwirkung oxydirender Substanzen bilden sie Aldehyde der Reihe $C_n H_{2n} O_2$ (§. 14);

$$\underset{\text{Weingeist}}{C_2 H_6 O_2} + 2\,O = \underset{\text{Acetaldehyd}}{C_2 H_4 O_2} + 2\,H O;$$

mit Natronkalk erhitzt entsteht eine Säure der Reihe $C_n H_{2n} O_4$,

$$\underset{\text{Weingeist}}{C_2 H_6 O_2} + 2\,H O = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2 H_4 O_4} + 4\,H;$$

Kalium geht mit ihnen unter Wasserstoffentwickelung eine Verbindung ein,

$$\underset{\text{Weingeist}}{\left.\begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2} + K = \underset{\text{Kaliumalkoholat}}{\left.\begin{matrix} C_2 H_5 \\ K \end{matrix}\right\} O_2} + H;$$

Mit Schwefelsäure bilden sie gepaarte Säuren,

$$\left.\begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S_2 O_8 = \text{Aethylschwefelsäure};$$

beim Erhitzen mit nicht überschüssiger Schwefelsäure, mit Phosphorsäure, Fluorbor, Zinnchlorid, Chlorzink u. s. w. entstehen aus einigen Aether (§. 17), mit überschüssiger Schwefelsäure erhitzt, liefern sie Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n}$ (§. 10), mit den meisten sauerstoffhaltigen Säuren bilden sie zusammengesetzte Aether (§. 23), mit den Wasserstoffsäuren oder mit Chlorphosphor, Bromphosphor und Jodphosphor Verbindungen der Alkoholradicale mit Chlor, Brom und Jod,

$$\underset{\text{Weingeist}}{\left.\begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2} + H\,Cl = \underset{\text{Chloräthyl.}}{\left.\begin{matrix} C_2 H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}} + 2\,H O.$$

Die Alkohole der Formel $C_n H_{2n-6} O_2$ sind nur durch Zerlegung gewisser Aldehyde mit weingeistigem Kali erhalten worden (§. 14)

(Benzalkohol aus Bittermandelöl, Cuminalkohol aus Cuminol). — Sie sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten, die durch oxydirende Substanzen in Aldehyde verwandelt werden, Schwefelsäure bildet mit ihnen keine gepaarte Säure oder beim Erwärmen den Aether, sondern scheidet harzartige Producte ab; mit geschmolzener Borsäure kann der Aether ($C_{14}H_{14}O_2$ = Benzäther) erhalten werden; Sauerstoffsäuren mit dem Alkohol und Schwefelsäure vermischt erzeugen zusammengesetzte Aether, Wasserstoffsäuren Verbindungen des Alkoholradicals mit dem Salzbilder $\left(\begin{matrix}C_7 H_7\\ Cl\end{matrix}\right)$, Kali bildet in höherer Temperatur eine Säure und einen Kohlenwasserstoff,

$$3\,C_7H_8O_2 = C_7H_6O_4 + 2\,C_7H_8 + 2\,HO;$$

Benzalkohol Benzoesäure Toluol

(Cuminalkohol liefert Cuminsäure und Cymen).

Zimmtalkohol findet sich im Styracin, tritt in geringer Menge bei Behandlung des Zimmtaldehyds mit weingeistigem Kali auf und verhält sich gegen oxydirende Substanzen wie die übrigen Alkohole.

Phenylalkohol vergl. den speciellen Theil.

(Saligenin könnte der zur Salicylsäure gehörige Alkohol sein, wofür die Zusammensetzung und das Auftreten des Salicylaldehyds beim Behandeln mit Oxydationsmitteln spricht.)

§. 17. II. Durch Vertretung beider Aeq. H durch zwei Alkoholradicale die Aether.

Allgemeine Formel $C_n H_{2n+2} O_2$

Methyläther $= C_2H_6O_2 = \left.\begin{matrix}C\,H_3\\ C\,H_3\end{matrix}\right\}O_2$

Aethyläther $= C_4H_{10}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2$

: :

Tetryläther (Butyläther) $= C_8H_{18}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_9\\ C_4H_9\end{matrix}\right\}O_2$

Amyläther $= C_{10}H_{22}O_2 = \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$

: :

Cetyläther $= C_{32}H_{66}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\ C_{16}H_{33}\end{matrix}\right\}O_2$

Methyl-Aethyläther $= C_3H_8O_2 = \left.\begin{matrix}C\,H_3\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2$

Methyl-Amyläther $= C_6H_{14}O_2 = \left.\begin{matrix}C\,H_3\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$

Aethyl-Amyläther $= C_7H_{16}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$

Benzäther $= C_{14}H_{14}O_2 = \left.\begin{matrix}C_7H_7\\ C_7H_7\end{matrix}\right\}O_2$

Phenyläther $= C_{12}H_{10}O_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}O_2$

Man kann die Aether der Formel $C_n H_{2n+2} O_2$ in zwei Abtheilungen bringen, je nachdem die beiden Aeq. H durch gleiche oder verschiedene Alkoholradicale vertreten sind. Beide Arten werden durch doppelte Zersetzung der Kaliumalkoholate mit den Chlorüren, Jodüren etc. der Alkoholradicale erhalten;

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\};$$

Kaliumalkoholat. Jodäthyl Aethyläther

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\}$$

Kaliumalkoholat. Jodamyl Aethyl-Amyläther

oder durch Kochen eines oder zwei gemischter Alkohole mit Schwefelsäure (§. 16), oder durch starkes Erhitzen der Alkohole mit Chlorammonium oder Jodammonium (Aethyläther aus Alkohol bei 300°—400°).

Sie sind theils gasförmig (Methyläther), theils flüssig, theils fest (Cetyläther), ohne Reaction auf Pflanzenfarben und meistens ohne Zersetzung flüchtig. Gegen oxydirende Substanzen verhalten sie sich den Alkoholen ähnlich, ebenso gegen Schwefelsäure und die Wasserstoffsäuren. (Aether liefert mit Schwefelsäure die Aethylschwefelsäure, mit Salzsäure Chloräthyl).

Benzäther und Phenyläther vergl. den speciellen Theil.

§. 18. **III. Durch Vertretung eines Aeq. H im Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ durch ein Säureradical die einbasischen Säuren.**

Allgemeine Formel $C_n H_{2n} O_4$

(Reihe der fetten Säuren.)

$$\text{Ameisensäure} = C\,H_2\,O_4 = \left.\begin{matrix}C\,H\,O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

$$\text{Essigsäure} = C_2\,H_4\,O_4 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

$$\text{Propionsäure} = C_3\,H_6\,O_4 = \left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

$$\text{Buttersäure} = C_4\,H_8\,O_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

$$\text{Valeriansäure} = C_5\,H_{10}\,O_4 = \left.\begin{matrix}C_5H_9O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

: : :

$$\text{Myristinsäure} = C_{14}\,H_{28}\,O_4 = \left.\begin{matrix}C_{14}\,H_{27}\,O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

: : :

$$\text{Stearinsäure} = C_{18}\,H_{36}\,O_4 = \left.\begin{matrix}C_{18}\,H_{35}\,O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

: : :

$$\text{Melyssinsäure} = C_{30}\,H_{60}\,O_4 = \left.\begin{matrix}C_{30}\,H_{59}\,O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Allgemeine Formel $\text{Ȼ}_n\ \text{Ħ}_{2n-2}\ O_4$

Acrylsäure $= \text{Ȼ}_3\ \text{Ħ}_4\ O_4 = \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_3\ \text{Ħ}_3\ O_2\\ \text{Ħ}\end{matrix}\right\}O_2$

: : :

Angelicasäure $= \text{Ȼ}_5\ \text{Ħ}_8\ O_4 = \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_5\ \text{Ħ}_7\ O_2\\ \text{Ħ}\end{matrix}\right\}O_2$

: : :

Oelsäure $= \text{Ȼ}_{18}\text{Ħ}_{34}\ O_4 = \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_{18}\text{Ħ}_{33}O_2\\ \text{Ħ}\end{matrix}\right\}O_2$

Döglingsäure $= \text{Ȼ}_{19}\ \text{Ħ}_{36}\ O_4 = \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_{19}\ \text{Ħ}_{35}\ O_2\\ \text{Ħ}\end{matrix}\right\}O_2$

Erucasäure $= \text{Ȼ}_{22}\ \text{Ħ}_{42}\ O_4 = \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_{22}\ \text{Ħ}_{41}\ O_2\\ \text{Ħ}\end{matrix}\right\}O_2$

Allgemeine Formel $\text{Ȼ}_n\ \text{Ħ}_{2n-8}\ O_4$

Benzoesäure $= \text{Ȼ}_7\ \text{Ħ}_6\ O_4 = \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_7\ \text{Ħ}_5\ O_2\\ \text{Ħ}\end{matrix}\right\}O_2$

Toluylsäure $= \text{Ȼ}_8\ \text{Ħ}_8\ O_4 = \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_8\ \text{Ħ}_7\ O_2\\ \text{Ħ}\end{matrix}\right\}O_2$

| | |

Cuminsäure $= \text{Ȼ}_{10}\ \text{Ħ}_{12}\ O_4 = \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_{10}\text{Ħ}_{11}O_2\\ \text{Ħ}\end{matrix}\right\}O_2$

Zimmtsäure $= \text{Ȼ}_9\ \text{Ħ}_8\ O_4 = \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_9\ \text{Ħ}_7\ O_2\\ \text{Ħ}\end{matrix}\right\}O_2$

Salicylsäure $= \text{Ȼ}_7\ \text{Ħ}_6\ O_6 = \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_7\ \text{Ħ}_5\ O_4\\ \text{Ħ}\end{matrix}\right\}O_2$

Anissäure $= \text{Ȼ}_8\ \text{Ħ}_8\ O_6 = \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_8\ \text{Ħ}_7\ O_4\\ \text{Ħ}\end{matrix}\right\}O_2$

Cyansäure $= \text{Ȼ}\,N\,\text{Ħ}\,O_2 = \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}\,N\\ \text{Ħ}\end{matrix}\right\}O_2$

u. s. w.

Die genauer studirten einbasischen Säuren lassen sich auf angegebene Weise vom Typus $\left.\begin{matrix}\text{Ħ}\\ \text{Ħ}\end{matrix}\right\}O_2$ ableiten, es ist daher wohl kaum zu bezweifeln, dass alle einbasischen Säuren dieselbe Constitution besitzen.

Die Salze der einbasischen Säuren entstehen durch Vertretung des Aeq. Ħ ausserhalb des Radicals durch ein Metall;

$\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_2\ \text{Ħ}_3\ O_2\\ K\end{matrix}\right\}O_2$;	$\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_7\ \text{Ħ}_5\ O_2\\ Ag\end{matrix}\right\}O_2$;	$\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_{18}\ \text{Ħ}_{33}\ O_2\\ Ca\end{matrix}\right\}O_2$;	$\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}\,N\\ Ba\end{matrix}\right\}O_2$
Essigsaures Kali	**Benzoesaures Silberoxyd**	**Oelsaurer Kalk**	**Cyansaures Baryt.**

In einem Salze können nie zwei Metalle enthalten sein.

Nur wenige bilden saure Salze, die durch Vereinigung der neutralen mit noch einem Aeq. Säure entstehen,

$$\left.\begin{matrix}C_2\,H_3\,O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2,\ C_2\,H_4\,O_4.$$

Saures essigsaures Kali.

Sie können nur neutrale zusammengesetzte Aether bilden (§. 23) und nur zwei Amide, die durch Austritt von 2 HO oder 4 HO aus dem Ammoniumsalz entstehen (§. 34. §. 28.)

Die meisten sind ohne Zersetzung flüchtig.

Die Anhydride derselben können nur durch wechselseitige Zersetzung erhalten werden (§. 19.)

Die Radicale der Säuren $C_n\,H_{2n}\,O_4$ enthalten das Radical der Ameisensäure (Formyl), in welchem 1 Aeq. H durch ein Alkoholradical vertreten ist, z. B.

In der Essigsäure $= C_2\,H_3\,O_2 = C\,(CH_3)\,O_2$
Acetyl — Formyl-Methyl

„ „ Propionsäure $= C_3\,H_5\,O_2 = C\,(C_2\,H_5)\,O_2$
Propyl — Formyl-Aethyl

„ „ Buttersäure $= C_4\,H_7\,O_2 = C\,(C_3\,H_7)\,O_2$
Butyryl — Formyl-Trityl

„ „ Valeriansäure $= C_5\,H_9\,O_2 = C\,(C_4\,H_9)\,O_2$
Valyl — Formyl-Butyl.

u. s. w.

Durch Einwirkung des galvanischen Stroms auf die Salze dieser Säuren werden Kohlenwasserstoffe (sogenannte Radicale) $C_n\,H_{2n+2}$ (§. 12) abgeschieden; aus dem essigsauren Kali das Methyl $= \left.\begin{matrix}C\,H_3\\C\,H_3\end{matrix}\right\}$

„ „ valeriansauren Kali das Butyl $= \left.\begin{matrix}C_4\,H_9\\C_4\,H_9\end{matrix}\right\}$
u. s. w.

Diese Säuren entstehen aus den Alkoholen $C_n\,H_{2n+2}\,O_2$ (§. 16) durch Oxydation,

$$C_2H_4O_2 + 4\,O = C_2H_2O_4 + 2\,H\,O;$$

Holzgeist — Ameisensäure

ebenso aus den Aldehyden $C_n\,H_{2n}\,O_2$ (§. 14),

$$C_2H_4O_2 + O_2 = C_2\,H_4\,O_4;$$

Acetylaldehyd — Essigsäure

und auf so vielen anderen Wegen, dass sich nichts Allgemeines darüber anführen lässt. Eine grosse Anzahl derselben kommt in der Natur vor, z. B. in den Fetten (als Glyceride) u. s. w.

Die niedern Glieder der Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die höhern fest; viele lassen sich ohne Zersetzung destilliren; mit Wasser sind nur die vier ersten in allen Verhältnissen mischbar.

Viele ihrer Salze liefern bei trockner Destillation Acetone (§. 15), Aldehyde (Propylal, Butyral und Valeral) und Kohlenwasserstoffe der Formel $C_n\,H_{2n}$ (§. 10.)

Die Säuren $C_n H_{2n-2} O_4$ lassen sich durch Behandlung mit Kali in Säuren der vorigen Reihe zerlegen (Acrylsäure in Essigsäure und Ameisensäure; Angelicasäure in Essigsäure und Propionsäure; Oelsäure in Essigsäure und Palmitinsäure). Einige lassen sich nur künstlich darstellen (Acrylsäure), andere finden sich in der Natur, namentlich in Fetten (Oelsäure).

Die Säuren $C_n H_{2n-8} O_4$ besitzen wahrscheinlich eine ähnliche Constitution wie die Säuren $C_n H_{2n} O_4$;

(Benzoesäure $= \left.\begin{matrix} C_7 H_5 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ = Phenyl-Ameisensäure $= \left.\begin{matrix} C(C_6 H_5) O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

Sie entstehen durch Oxydation aus Alkoholen (Benzalkohol, Cuminalkohol) oder aus Aldehyden (Bittermandelöl, Cuminol) oder aus Kohlenwasserstoffen (Toluylsäure aus Cymen) u. s. w. — Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie krystallinisch, sublimiren beim Erhitzen und sind in kaltem Wasser schwer löslich. Einige ihrer Salze liefern bei trockner Destillation Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$ (Benzin, Toluol, Cumol.)

Zimmtsäure, Salicylsäure, Anissäure u. s. w. vergleiche im speciellen Theil.

§. 19. IV. Durch Vertretung beider Aeq. H im Typus $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ durch Säureradicale die Anhydride der einbasischen Säuren.

Allgemeine Formel $C_n H_{2n-2} O_6$

$$\text{Essigsäureanhydrid} = C_4 H_6 O_6 = \left.\begin{matrix} C_2 H_3 O_2 \\ C_2 H_3 O_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

$$\text{Propionsäureanhydrid} = C_6 H_{10} O_6 = \left.\begin{matrix} C_3 H_5 O_2 \\ C_3 H_5 O_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

$$\text{Buttersäureanhydrid} = C_8 H_{14} O_6 = \left.\begin{matrix} C_4 H_7 O_2 \\ C_4 H_7 O_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

$$\text{Valeriansäureanhydrid} = C_{10} H_{18} O_6 = \left.\begin{matrix} C_4 H_9 O_2 \\ C_4 H_9 O_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

: : :

: : :

$$\text{Pelargonsäureanhydrid} = C_{18} H_{34} O_6 = \left.\begin{matrix} C_9 H_{17} O_2 \\ C_9 H_{17} O_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

: : :

: : :

$$\text{Stearinsäureanhydrid} = C_{34} H_{66} O_6 = \left.\begin{matrix} C_{17} H_{33} O_2 \\ C_{17} H_{33} O_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

u. s. w.

$$\text{Benzoyl-Acetylanhydrid} = C_9 H_8 O_6 = \left.\begin{matrix} C_7 H_5 O_2 \\ C_2 H_3 O_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

$$\text{Cumyl-Oenanthylanhydrid} = C_{17} H_{24} O_6 = \left.\begin{matrix} C_{10} H_{11} O_2 \\ C_7 H_{13} O_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

$$\text{Cinnamyl-Acetylanhydrid} = C_{11} H_{10} O_6 = \left.\begin{matrix} C_9 H_7 O_2 \\ C_2 H_3 O_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

u. s. w.

$$\text{Angelicaanhydrid} = C_{10}H_{14}O_6 = \left.\begin{matrix}C_5H_7O_2\\C_5H_7O_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Allgemeine Formel $C_n H_{2n-18} O_6$

$$\text{Benzoesäureanhydrid} = C_{14}H_{10}O_6 = \left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\C_7H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$$

: :

: :

$$\text{Cuminsäureanhydrid} = C_{20}H_{22}O_6 = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O_2\\C_{10}H_{11}O_2\end{matrix}\right\}O_2$$

$$\text{Zimmtsäureanhydrid} = C_{18}H_{14}O_6 = \left.\begin{matrix}C_9H_7O_2\\C_9H_7O_2\end{matrix}\right\}O_2$$

$$\text{Salicylsäureanhydrid} = C_{14}H_{10}O_{10} = \left.\begin{matrix}C_7H_5O_4\\C_7H_5O_4\end{matrix}\right\}O_2$$

Da die Zahl der aus einer organischen Verbindung tretenden Aeq. Wasser immer eine grade sein muss (§. 3), so können die einbasischen Säuren, welche ausserhalb des Radicals nur ein Aeq. H enthalten, nicht direct durch Wasserverlust in Anhydride übergehen. Man erhält diese Verbindungen durch doppelte Zersetzung aus einem Chlorür und einem Salz der Säure;

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\};$$

Essigsaures Kali Chloracetyl Essigsäureanhydrid

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\};$$

Essigsaures Kali Chlorbenzoyl Bezoyl-Acetylanhydrid.

oder aus Phosphoroxychlorid und einem Salz der Säure, in welchem Falle die Bildung in zwei Phasen vor sich geht: Zuerst entsteht ein Chlorür aus einem Theile des Salzes, welches darauf mit dem andern Theile des Salzes ein Anhydrid bildet, z. B. bei Einwirkung von 1 Aeq. Phosphoroxychlorid auf 6 Aeq. essigsaures Kali;

$$1)\quad 3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2\right) + PCl_3O_2 = PK_3O_8 + 3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

3 Aeq. essigsaures Kali Phosphoroxychlorid Phosphorsaures Kali 3 Aeq. Chloracetyl.

$$2)\quad 3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 3\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + 3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2\right)$$

3 Aeq. essigsaures Kali 3 Aeq. Chloracetyl 3 Aeq. Essigsäureanhydrid.

Phosphorchlorid PCl_5 und Phosphorchlorür PCl_3 können gleichfalls zur Darstellung der Anhydride aus den Salzen der einbasischen Säuren angewandt werden.

Die Anhydride sind flüssige oder feste Verbindungen, meistens ohne Zersetzung flüchtig, wenn sie zwei Aeq. desselben Radicals enthalten, und unlöslich in Wasser. Längere Zeit mit Wasser in Berührung, oder rascher beim Erwärmen mit demselben, verwandeln sie sich in Säuren,

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2HO = 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2\right);$$

Essigsäureanhydrid 2 Aeq. Essigsäure.

diese Umsetzung geht leicht in Berührung mit alkalischen Flüssigkeiten vor sich.

In Weingeist lösen sie sich und bilden damit mehr oder weniger leicht zusammengesetzte Aether,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\C_7H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2\right) + 2HO\right.$$

Benzoesäureanhydrid 2 Aeq. Weingeist 2 Aeq. Benzoeäther.

In wasserfreiem Aether sind sie ohne Zersetzung löslich.

Mit Ammoniak bilden sie ein Ammoniaksalz und ein Amid,

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\C_7H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2NH_3 = N\left\{\begin{matrix}C_7H_5O_2\\H\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2.$$

Benzoesäureanhydrid Benzamid Benzoesaures Ammoniak.

Die Anhydride, welche zwei verschiedene Radicale enthalten, sind in der Regel nicht krystallisirbar, zerlegen sich beim Erhitzen in zwei verschiedene Anhydride,

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2\right) = \left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\C_7H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$$

2 Aeq. Benzoyl-Acetylanhydrid Benzoesäure-anhydrid Essigsäure-anhydrid

bei Aufnahme von Wasser in zwei verschiedene Säuren und bilden mit Alkohol zwei verschiedene zusammengesetzte Aether.

§. 20. V. **Durch Vertretung beider Aeq. H im Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ durch ein Säureradical die Anhydride der zweibasischen Säuren**

Kohlensäure $= CO_4 = CO_2\}O_2$

Bernsteinsäureanhydrid $= C_4H_4O_6 = C_4H_4O_4\}O_2$

Milchsäureanhydrid $= C_6H_{10}O_{10} = C_6H_{10}O_8\}O_2$

Phtalsäureanhydrid $= C_8H_4O_6 = C_8H_4O_4\}O_2$

Camphorsäureanhydrid $= C_{10}H_{14}O_6 = C_{10}H_{14}O_4\}O_2$

Fumarsäureanhydrid, Maleïnsäureanhydrid $= C_4H_2O_6 = C_4H_2O_4\}O_2$

Weinsäureanhydrid, Traubensäureanhydrid $= C_4H_4O_{10} = C_4H_4O_8\}O_2$

Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid $= C_5H_4O_6 = C_5H_4O_4\}O_2$

Die zweibasischen Säuren (§. 21) enthalten ausserhalb des Radicals zwei Aeq. HO, durch Verlust derselben gehen sie in Anhydride über,

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 - 2HO = C_4H_4O_4\}O_2.$$

Bernsteinsäure Bernsteinsäureanhydrid.

Die zwei Aeq. HO treten aus beim Erhitzen der zweibasischen Säuren für sich, oder gemengt mit wasserentziehenden Körpern (Phosphorsäureanhydrid); auch durch Erhitzen einiger mit Phosphorchlorid entsteht ein Anhydrid,

$$\underset{\text{Bernsteinsäure}}{\left.\begin{matrix} C_4\,H_4\,O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4} + PCl_5 = \underset{\text{Bernsteinsäure-anhydrid.}}{C_4\,H_4\,O_4\}\,O_2} + PCl_3\,O_2 + 2\,H\,Cl.$$

Diese Anhydride sind gasförmig (Kohlensäure) flüssig oder fest und meistens ohne Zersetzung flüchtig. Mit Wasser oder Alkalien in Berührung nehmen sie wieder Wasser auf und gehen in Säuren über.

Ammoniakgas mit einigen trockenen Anhydriden oder den alkoholischen Lösungen derselben zusammengebracht, bildet das Ammoniaksalz einer Aminsäure (§. 44)

$$\underset{\text{Camphorsäureanhydrid}}{C_{10}\,H_{14}\,O_4\,\}\,O_2} + 2\,NH_3 = \underset{\text{Camphoraminsaures Ammoniak}}{\left.\begin{matrix} NH_2\,(C_{10}\,H_{14}\,O_4) \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O_2}$$

§. 21. **VI. Durch Vertretung zweier Aeq. H im Typus $\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ durch ein Säureradical die zweibasischen Säuren.**

Allgemeine Formel $C_n\,H_{2n-2}\,O_8$

$$\text{Oxalsäure} = C_2\,H_2\,O_8 = \left.\begin{matrix} C_2\,O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

| | |

$$\text{Bernsteinsäure} = C_4\,H_6\,O_8 = \left.\begin{matrix} C_4\,H_4\,O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

$$\text{Lipinsäure} = C_5\,H_8\,O_8 = \left.\begin{matrix} C_5\,H_6\,O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

$$\text{Adipinsäure} = C_6\,H_{10}\,O_8 = \left.\begin{matrix} C_6\,H_8\,O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

$$\text{Pimelinsäure} = C_7\,H_{12}\,O_8 = \left.\begin{matrix} C_7\,H_{10}\,O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

$$\text{Korksäure} = C_8\,H_{14}\,O_8 = \left.\begin{matrix} C_8\,H_{12}\,O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

| | |

$$\text{Sebacylsäure} = C_{10}\,H_{18}\,O_8 = \left.\begin{matrix} C_{10}\,H_{16}\,O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

$$\text{Phtalsäure} = C_8\,H_6\,O_8 = \left.\begin{matrix} C_8\,H_4\,O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

$$\text{Camphorsäure} = C_{10}\,H_{16}\,O_8 = \left.\begin{matrix} C_{10}\,H_{14}\,O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

$$\text{Aepfelsäure} = C_4\,H_6\,O_{10} = \left.\begin{matrix} C_4\,H_4\,O_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

$$\left.\begin{matrix} \text{Fumarsäure} \\ \text{Maleïnsäure} \end{matrix}\right\} = C_4\,H_4\,O_8 = \left.\begin{matrix} C_4\,H_2\,O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

Weinsäure, Traubensäure $\left.\right\} = C_4 H_6 O_{12} = \left.\begin{matrix} C_4 H_4 O_8 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$

Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure $\left.\right\} = C_5 H_6 O_8 = \left.\begin{matrix} C_5 H_4 O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$

Zuckersäure, Schleimsäure $\left.\right\} = C_6 H_{10} O_{16} = \left.\begin{matrix} C_6 H_8 O_{12} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$

u. s. w.

Allgemeine Formel $C_n H_{2n} O_{12}$

Glycollsäure $= C_4 H_8 O_{12} = \left.\begin{matrix} C_4 H_6 O_8 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$

Milchsäure $= C_6 H_{12} O_{12} = \left.\begin{matrix} C_6 H_{10} O_8 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$

| | |

Leucinsäure $= C_{12} H_{24} O_{12} = \left.\begin{matrix} C_{12} H_{22} O_8 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$

Die zweibasischen Säuren bilden zwei Reihen Salze, neutrale und saure. Erstere entstehen durch Vertretung der beiden ausserhalb des Radicals befindlichen Aeq. H durch Metalle — entweder sind beide Aeq. H durch dasselbe oder durch verschiedene Metalle vertreten —; letztere durch Vertretung nur eines Aeq. H durch ein Metall.

Sie bilden zwei Arten von zusammengesetzten Aethern: Neutrale, in welchen beide Aeq. H durch Alkoholradicale — durch zwei gleiche oder zwei verschiedene — vertreten sind und saure (Aethersäuren), in welchen nur ein Aeq. H durch ein Alkoholradical ersetzt ist.

Sie bilden vier Amide, die sich von dem neutralen Ammoniumsalz durch Austritt von vier Aeq. Wasser (Amide) oder acht Aeq. Wasser (Nitrile), von dem sauren Ammoniumsalz durch Austritt von zwei Aeq. Wasser (Aminsäuren) oder vier Aeq. Wasser (Imide) ableiten.

Die meisten zweibasischen Säuren sind nicht ohne Zersetzung flüchtig, viele zerlegen sich in Anhydride und Wasser (§. 20).

Die Säuren der Formel $C_n H_{2n-2} O_8$ stehen im nahen Zusammenhange mit den einbasischen Säuren $C_n H_{2n} O_4$, welche durch Oxydation in jene übergehen,

$$C_4 H_8 O_4 + 6\,O = C_4 H_6 O_8 + 2\,HO.$$

Buttersäure — Bernsteinsäure

Durch dieselbe Reaction kann wahrscheinlich erhalten werden

aus	Valeriansäure	$C_5 H_{10} O_4$	die Lipinsäure	$C_5 H_8 O_8$
„	Capronsäure	$C_6 H_{12} O_4$	„ Adipinsäure	$C_6 H_{10} O_8$
„	Oenanthylsäure	$C_7 H_{14} O_4$	„ Pimelinsäure	$C_7 H_{12} O_8$
„	Caprylsäure	$C_8 H_{16} O_4$	„ Korksäure	$C_8 H_{14} O_8$
	:	:	:	:
„	Caprinsäure	$C_{10} H_{20} O_4$	„ Sebacylsäure	$C_{10} H_{18} O_8$.

Sämmtliche Säuren dieser Reihe werden durch Behandlung der

Fette mit Salpetersäure, einzelne noch auf vielen anderen Wegen erhalten.

Sie sind fest, zum Theil nicht ohne Zersetzung flüchtig (Bernsteinsäure) und ihre Löslichkeit in kaltem Wasser nimmt in dem Maasse ab, als ihr Kohlenstoffgehalt steigt.

Die Säuren $C_n\ H_{2n}\ O_{12}$ entstehen bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf einige stickstoffhaltige Verbindungen (Glycollsäure aus Glycocoll, Milchsäure aus Alanin und Leucinsäure aus Leucin) (§. 14) und auf andre Weise (Milchsäure durch Gährung.)

Sie sind ölig (Milchsäure, Leucinsäure) oder fest und in Wasser leicht löslich; (die Milchsäure giebt beim Erhitzen 2 oder 4 Aeq. HO ab: Milchsäureanhydrid $= C_6\ H_{10}\ O_{10}$ und Lactid $= C_6\ H_8\ O_8$.)

Hinsichtlich der übrigen Säuren vergl. die betreffenden §§.

§. 22. VII. **Durch Vertretung 3 Aeq. H im Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ durch ein Säureradical die dreibasischen Säuren.**

$$\text{Cyanursäure} = C_3\ N_3\ H_3\ O_6 = \left.\begin{matrix}C_3\ N_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$$

$$\text{Citronensäure} = C_6\ H_8\ O_{14} = \left.\begin{matrix}C_6\ H_5\ O_8\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$$

$$\text{Aconitsäure} = C_6\ H_6\ O_{12} = \left.\begin{matrix}C_6\ H_3\ O_6\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$$

$$\text{Meconsäure} = C_7\ H_4\ O_{14} = \left.\begin{matrix}C_7\ H\ O_8\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$$

Die Salze der dreibasischen Säuren können in drei Reihen gebracht werden, je nachdem 1, 2 oder alle 3 Aeq. Wasserstoff ausserhalb des Radicals durch Metalle vertreten sind

$$\left.\begin{matrix}C_6\ H_5\ O_8\\H_2\ Na\end{matrix}\right\}O_6 \quad - \quad \left.\begin{matrix}C_6\ H_5\ O_8\\H\ Na_2\end{matrix}\right\}O_6 \quad - \quad \left.\begin{matrix}C_6\ H_5\ O_8\\Na_3\end{matrix}\right\}O_6.$$

Zweifach saures — saures — neutrales citronensaures Natron.

Jedes Aeq. H kann durch ein andres Metall vertreten werden.

Sie können drei zusammengesetzte Aether bilden,

$$\left.\begin{matrix}C_6\ H_5\ O_8\\H_2\ (C H_3)\end{matrix}\right\}O_6 \quad - \quad \left.\begin{matrix}C_6\ H_5\ O_8\\H\ (C H_3)_2\end{matrix}\right\}O_6 \quad - \quad \left.\begin{matrix}C_6\ H_5\ O_8\\(C\ H_3)_3\end{matrix}\right\}O_6.$$

Methylcitronensäure — Bimethylcitronensäure — Citronensäure-Methyläther

Die Amide der dreibasischen Säuren sind noch zu wenig bekannt, als dass man schon die Zahl derselben angeben könnte.

Die dreibasischen Säuren sind nicht ohne Zersetzung flüchtig. — Von ihnen sich ableitende Anhydride sind unbekannt.

§. 23. VIII. **Durch Vertretung des einen Aeq. H durch ein Säureradical des andern Aeq. H durch ein Alkoholradical im Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ die zusammengesetzten Aether der einbasischen Säuren.**

Ameisensäure-Methyläther $= C_2\,H_4\,O_4 = \left.\begin{matrix} C\,H\,O_2 \\ C\,H_3 \end{matrix}\right\} O_2$

Essigsäure-Aethyläther $= C_4\,H_8\,O_4 = \left.\begin{matrix} C_2\,H_3\,O_2 \\ C_2\,H_5 \end{matrix}\right\} O_2$

Propionsäure-Amyläther $= C_8\,H_{16}\,O_4 = \left.\begin{matrix} C_3\,H_5\,O_2 \\ C_5\,H_{11} \end{matrix}\right\} O_2$

Benzoesäure-Phenyläther $= C_{13}\,H_{10}\,O_4 = \left.\begin{matrix} C_7\,H_5\,O_2 \\ C_6\,H_5 \end{matrix}\right\} O_2$

Zimmtsäure-Styronäther (Styracin) $= C_{18}\,H_{16}\,O_4 = \left.\begin{matrix} C_9\,H_7\,O_2 \\ C_9\,H_9 \end{matrix}\right\} O_2$

u. s. w.

Man kann im Allgemeinen sagen, dass jedes Radical einer einbasischen Säure mit jedem Alkoholradical einen zusammengesetzten Aether bilden kann.

Diese zusammengesetzten Aether entstehen durch doppelte Zersetzung aus einem Salze der Säure und der Jodverbindung des Alkoholradicals,

$$\left.\begin{matrix} C_2\,H_3\,O_2 \\ Ag \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ J \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_2\,H_3\,O_2 \\ C_2\,H_5 \end{matrix}\right\} O_2 + \begin{matrix} Ag \\ J \end{matrix};$$

Essigsaures Silberoxyd — Jodäthyl — Essigsäure-Aethyläther

aus der Säure und dem Alkohol, namentlich beim Erhitzen des Gemisches,

$$\left.\begin{matrix} C_2\,H_3\,O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} C_2\,H_3\,O_2 \\ C_2\,H_5 \end{matrix}\right\} O_2 + 2\,HO;$$

Essigsäure — Alkohol — Essigsäure-Aethyläther

bei Destillation eines Salzes der Säure mit Schwefelsäure und dem Alkohol, oder beim Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung der Säure in dem Alkohol;

bei trockener Destillation eines Salzes der Säure mit einem aetherschwefelsaurem Salze (Methyl- Aethyl- Amylschwefelsaurem Kali),

$$\left.\begin{matrix} C_2\,H_3\,O_2 \\ K \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ K \end{matrix}\right\} S_2\,O_8 = \left.\begin{matrix} C_2\,H_3\,O_2 \\ C_2\,H_5 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} S_2\,O_8;$$

Essigsaures Kali — Aethylschwefelsaures Kali — Essigsäure-Aethyläther — Schwefelsaures Kali

beim Lösen eines Anhydrids in dem Alkohol,

$$\left.\begin{matrix} C_7\,H_5\,O_2 \\ C_7\,H_5\,O_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} C_7\,H_5\,O_2 \\ C_2\,H_5 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_7\,H_5\,O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2;$$

Benzoesäureanhydrid — Weingeist — Benzoesäure-Aethyläther — Benzoesäure

bei Einwirkung des Chlorids eines Säureradicals auf den Alkohol,

$$\left.\begin{matrix} C_2\,H_3\,O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} C_2\,H_3\,O_2 \\ C_2\,H_5 \end{matrix}\right\} O_2 + \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}$$

Chloracetyl — Weingeist — Essigsäure-Aethyläther — Salzsäure.

Sie sind in der Regel unlöslich in Wasser, aber löslich in Weingeist und Aether. Die Säure kann durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachgewiesen werden. Durch längere Berührung mit Wasser werden viele zerlegt in die Säure und den Alkohol,

$$\left.\begin{matrix}C_2 H_3 O_2\\ C_2 H_5\end{matrix}\right\}O_2 + 2 H O = \left.\begin{matrix}C_2 H_3 O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2 H_5\\ H\end{matrix}\right\}O_2;$$

Essigäther Essigsäure Weingeist

in kürzerer Zeit vollendet sich diese Zersetzung beim Kochen mit Alkalien, vorzüglich in weingeistiger Lösung; auch concentrirte Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w.) bewirken die gleiche Zerlegung, indem sie sich mit dem Alkoholradical (zu Aethylschwefelsäure, Chloräthyl u. s. w.) vereinigen. —

Ammoniak regenerirt den Alkohol und bildet mit dem Säureradical ein Amid,

$$\left.\begin{matrix}C_2 H_3 O_2\\ C_2 H_5\end{matrix}\right\}O_2 + N H_3 = N\left\{\begin{matrix}C_2 H_3 O_2\\ H\\ H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2 H_5\\ H\end{matrix}\right\}O_2$$

Essigsäureäther Acetamid Alkohol

§. 24. IX. Durch Vertretung zweier Aeq. H durch das Radical einer zweibasischen Säure und noch eines Aeq. H durch ein Alkoholradical im Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$ die Aethersäuren, und noch beider Aeq. H durch zwei Aeq. eines Alkoholradicals die neutralen Aether der zweibasischen Säuren.

a. Aethersäuren.

Aethyl-Oxalsäure $= C_4 H_6 O_8 = \left.\begin{matrix}C_2 O_4\\ H(C_2 H_5)\end{matrix}\right\}O_4$

Methylcamphorsäure $= C_{11} H_{18} O_8 = \left.\begin{matrix}C_{10} H_{14} O_4\\ H(C H_3)\end{matrix}\right\}O_4$

u. s. w.

Die Aethersäuren bilden sich beim Erwärmen des Alkohols mit einer zweibasischen Säure, oder bei Behandlung des neutralen Aethers mit nur halb so viel Alkali, als zur vollständigen Zersetzung nöthig ist (Aethyl-Oxalsäure) u. s. w.

Die Aethersäuren sind in freiem Zustande in der Regel wenig beständig und werden durch Kochen mit Wasser oder mit überschüssigem Alkali in den Alkohol und die Säure zerlegt; unzersetzt flüchtig sind nur wenige (Aethyl-Comensäure).

Sie sind einbasisch und bilden meistens krystallisirende Salze, welche sich durch grössere Beständigkeit vor der freien Säure auszeichnen. Durch doppelte Zersetzung lässt sich das Alkoholradical aus diesen Salzen leicht in andere Verbindungen überführen,

$$\left.\begin{matrix}C_2 H_5\\ K\end{matrix}\right\}S_2 O_8 + \left.\begin{matrix}C_2 H_3 O_2\\ K\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2 H_3 O_2\\ C_2 H_5\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\ K\end{matrix}\right\}S_2 O_8.$$

Aethylschwefelsaures Kali. Essigsaures Kali. Essigsäure-Aethyläther. Schwefelsaures Kali.

b. Neutrale Aether.

Oxalsäure-Aethyläther $= C_6 H_{10} O_8 = \left.\begin{matrix}C_2 O_4\\ (C_2 H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$

Oxalsäure-Aethyl-Methyläther $= \mathrm{C}_5\,\mathrm{H}_8\,\mathrm{O}_8 = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2\,\mathrm{O}_4\\(\mathrm{C\,H}_3)\,(\mathrm{C}_2\,\mathrm{H}_5)\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_4$

Bernsteinsäure-Methyläther $= \mathrm{C}_6\,\mathrm{H}_{10}\,\mathrm{O}_8 = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_4\,\mathrm{H}_4\,\mathrm{O}_4\\(\mathrm{C\,H}_3)_2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_4$

Camphorsäure-Aethyläther $= \mathrm{C}_{14}\,\mathrm{H}_{24}\,\mathrm{O}_8 = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{14}\mathrm{O}_4\\(\mathrm{C}_2\,\mathrm{H}_5)_2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_4$

u. s. w.

In den neutralen Aethern der zweibasischen Säuren können zwei gleiche oder zwei verschiedene Alkoholradicale enthalten sein. Zur Darstellung ersterer dienen die §. 23 schon angegebenen Methoden; letztere werden durch doppelte Zersetzung aus zwei äthersauren Salzen erhalten,

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2\,\mathrm{O}_4\\\mathrm{K}\,(\mathrm{C}_2\mathrm{O}_5)\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_4 + \left.\begin{matrix}\mathrm{C\,H}_3\\\mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{S}_2\,\mathrm{O}_8 = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2\,\mathrm{O}_4\\(\mathrm{C}_2\,\mathrm{H}_5)\,(\mathrm{C\,H}_3)\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_4 + \left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\\mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{S}_2\,\mathrm{O}_8$$

Aethyloxalsaures Kali. — Methylschwefelsaures Kali. — Oxalsäure-Aethyl-Methyläther. — Schwefelsaures Kali.

Sehr viele sind ohne Zersetzung flüchtig, zerlegen sich mit Wasser allmälig, mit Alkali schneller in ein Aeq. des Alkohols und eine Aethersäure, oder in zwei Aeq. des Alkohols und die Säure,

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2\,\mathrm{O}_4\\(\mathrm{C}_2\,\mathrm{H}_5)_2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_4 + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_2 = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2\,\mathrm{O}_4\\\mathrm{K}(\mathrm{C}_2\,\mathrm{H}_5)\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_4 + \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2\,\mathrm{H}_5\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_2;$$

Oxalsäure-Aethyläther — Kalihydrat — Aethyloxalsaures Kali — Weingeist

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2\,\mathrm{O}_4\\(\mathrm{C}_2\,\mathrm{H}_5)_2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_4 + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_2\right) = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2\mathrm{O}_4\\\mathrm{K}_2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_4 + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2\,\mathrm{H}_5\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_2\right)$$

Oxalsäure-Aethyläther — 2 Aeq. Kalihydrat — Oxalsaures Kali — 2 Aeq. Weingeist

Ammoniak bildet damit ein Amid unter Abscheidung von zwei Aeq. des Alkohols, oder die Aetherverbindung einer Aminsäure unter Abscheidung von einem Aeq. des Alkohols,

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2\,\mathrm{O}_4\\(\mathrm{C}_2\,\mathrm{H}_5)_2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_4 + 2\,\mathrm{N\,H}_3 = \mathrm{N}_2\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}_2\,\mathrm{O}_4\\\mathrm{H}_2\\\mathrm{H}_2\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2\,\mathrm{H}_5\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_2\right);$$

Oxalsäure-Aethyläther — Oxamid — 2 Aeq. Weingeist

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2\,\mathrm{O}_4\\(\mathrm{C}_2\,\mathrm{H}_5)_2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_4 + \mathrm{N\,H}_3 = \left.\begin{matrix}\mathrm{N\,H}_2\,(\mathrm{C}_2\,\mathrm{O}_4)\\(\mathrm{C}_2\,\mathrm{H}_5)\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_2 + \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2\,\mathrm{H}_5\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_2.$$

Oxalsäure-Aethyläther — Oxaminsäure-Aethyläther (Oxamethan) — Weingeist

§. 25. X. Durch Vertretung dreier Aeq. H durch das Radical einer dreibasischen Säure und durch Vertretung 1, 2 oder 3 Aeq. H durch 1, 2 oder 3 Aeq. eines Alkoholradicals im Typus $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}_3\\\mathrm{H}_3\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_6$ die zusammengesetzten Aether der dreibasischen Säuren.

a. Methylcitronensäure $= \mathrm{C}_7\,\mathrm{H}_{10}\,\mathrm{O}_{14} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_6\,\mathrm{H}_5\,\mathrm{O}_8\\\mathrm{H}_2\,(\mathrm{C\,H}_3)\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_6$

Aethylmeconsäure $= \mathrm{C}_9\,\mathrm{H}_8\,\mathrm{O}_{14} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_7\,\mathrm{H}\,\mathrm{O}_8\\\mathrm{H}_2(\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5)\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_6$

u. s. w.

Sie entstehen beim Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung der Säure im Alkohol. Diese Aethersäuren sind zweibasisch.

b. Bimethylcitronensäure $= \text{Є}_8\, H_{12}\, O_{14} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_6\, H_5\, O_8 \\ H\,(\text{Є}\,H_3)_2\end{matrix}\right\} O_6$

Biäthylcyanursäure $= \text{Є}_7\, H_{11} N_3\, O_6 = \left.\begin{matrix}\text{Є}_3\, N_3 \\ H(\text{Є}_2 H_5)_2\end{matrix}\right\} O_6$

u. s. w.

Sie bilden sich zugleich mit den vorigen Aethersäuren, oder bei Destillation eines äthersauren Salzes mit dem Salze einer dreibasischen Säure (Biäthylcyanursäure). Diese Aethersäuren sind einbasisch.

c. Citronensäure-Methyläther $= \text{Є}_9\, H_{14}\, O_{14} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_6\, H_5\, O_8 \\ (\text{Є}\, H_3)_3\end{matrix}\right\} O_6$

Cyanursäure-Aethyläther $= \text{Є}_9\, H_{15}\, N_3\, O_6 = \left.\begin{matrix}\text{Є}_3\, N_3 \\ (\text{Є}_2\, H_5)_3\end{matrix}\right\} O_6$

Darstellung wie in a und b.

Die meisten zusammengesetzten Aether der dreibasischen Säuren werden wie die Aether der übrigen Säuren durch Wasser und Alkalien zerlegt und bilden mit Ammoniak Amide.

III. Vom Typus Schwefelwasserstoff *) leiten sich ab:

§. 26. I. Durch Vertretung eines Aeq. H durch ein Alkoholradical die Sulfhydrate (Mercaptane).

Methylsulfhydrat $= \text{Є}\, H_4\, S_2 = \left.\begin{matrix}\text{Є}\, H_3 \\ H\end{matrix}\right\} S_2$

Aethylsulfhydrat $= \text{Є}_2\, H_6\, S_2 = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\, H_5 \\ H\end{matrix}\right\} S_2$

: : :

Amylsulfhydrat $= \text{Є}_5\, H_{12}\, S_2 = \left.\begin{matrix}\text{Є}_5\, H_{11} \\ H\end{matrix}\right\} S_2$

: : :

Cetylsulfhydrat $= \text{Є}_{16}\, H_{34}\, S_2 = \left.\begin{matrix}\text{Є}_{16}\, H_{33} \\ H\end{matrix}\right\} S_2$

Die Sulfhydrate werden durch Destillation der Lösung eines äther-(schwefel-)sauren Salzes mit einem Alkalisulfhydrat, oder durch Einwirkung der Chlorverbindung eines Alkoholradicals auf eine weingeistige Lösung des alkalischen Sulfhydrats u. s. w. erhalten;

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\, H_5 \\ \text{Єl}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\} S_2 = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\, H_5 \\ H\end{matrix}\right\} S_2 + \left.\begin{matrix}K \\ \text{Єl}\end{matrix}\right\}.$$

Chloräthyl — Kaliumsulfhydrat — Aethylsulfhydrat

Sie sind unangenehm riechende Flüssigkeiten oder krystallinische Körper, unlöslich in Wasser. Mit Metallen oder Metalloxyden zusammengebracht, bilden sich Salze

*) $\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O_2$, worin O_2 durch S_2 vertreten ist.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2 + K = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}S_2 + H; \quad - \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2 + HgO = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Hg\end{matrix}\right\}S_2 + HO$$

Aethylsulfhydrat Sulfäthylkalium Aethylsulfhydrat Sulfäthylquecksilber.

Beim Kochen mit Salpetersäure werden sie in ätherschweflige Säuren verwandelt,

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2 + 6O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2O_6 \left(\text{oder } \left.\begin{matrix}C_2H_5S_2O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2\right)$$

Aethylsulfhydrat Aethylschweflige Säure

Durch Vertretung eines Aeq. H durch CN leitet sich von $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2$ die Schwefelcyansäure $\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}S_2$ ab.

§. 27. II. Durch Vertretung beider Aeq. H durch Alkoholradicale die Sulfüre:

$$\text{Methylsulfür} = C_2H_6S_2 = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}S_2$$

$$\text{Aethylsulfür} = C_4H_{10}S_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2$$

: : :

$$\text{Amylsulfür} = C_{10}H_{22}S_2 = \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}S_2$$

: : :

$$\text{Cetylsulfür} = C_{32}H_{66}S_2 = \left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\C_{16}H_{33}\end{matrix}\right\}S_2$$

Zur Darstellung dienen die im vorigen §. angegebenen Methoden, nur wendet man statt des alkalischen Sulfhydrats ein einfach Schwefelalkali an.

$$2\left(\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right) + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2 + 2KCl$$

2 Aeq. Chloräthyl Schwefelkalium Aethylsulfür

Die Sulfüre sind unangenehm riechende Flüssigkeiten, oder krystallinische Körper, unlöslich in Wasser. Mit den Metallen bilden sie nicht, wie die Sulfhydrate, Salze.

Wie die Sulfüre vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2$ leiten sich die Bisulfüre vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_4$ ab,

$$\text{Methylbisulfür} = C_2H_6S_4 = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}S_4$$

$$\text{Aethylbisulfür} = C_4H_{10}S_4 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S_4$$

$$\text{Amylbisulfür} = C_{10}H_{22}S_4 = \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}S_4$$

die sich aus den Chlorüren der Alkoholradicale und den zweifach Schwefelalkalien bilden. Sie gleichen den Sulfüren, bilden ebenfalls mit den Metallen keine Salze, werden aber, wie die Sulfhydrate, durch Salpetersäure in ätherschweflige Säuren verwandelt.

IV. Vom Typus Salzsäure leiten sich ab: *)

§. 28. I. Durch Vertretung des H durch ein Alkoholradical.

Chlormethyl $= CH_3 Cl = \left.\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}\right\}$

Chloräthyl $= C_2 H_5 Cl = \left.\begin{matrix}C_2 H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$

Chlorbutyl $= C_4 H_9 Cl = \left.\begin{matrix}C_4 H_9\\Cl\end{matrix}\right\}$

Chloramyl $= C_5 H_{11} Cl = \left.\begin{matrix}C_5 H_{11}\\Cl\end{matrix}\right\}$

: :

Chlorcetyl $C_{16} H_{33} Cl$ $\left.\begin{matrix}C_{16} H_{33}\\Cl\end{matrix}\right\}$

Brommethyl $C H_3 Br$ $\left.\begin{matrix}C H_3\\Br\end{matrix}\right\}$

Bromäthyl $C_2 H_5 Br$ $\left.\begin{matrix}C_2 H_5\\Br\end{matrix}\right\}$

u. s. w.

Jodmethyl $CH_3 J$ $\left.\begin{matrix}CH_2\\J\end{matrix}\right\}$

Jodäthyl $C_2 H_5 J$ $\left.\begin{matrix}C_2 H_5\\J\end{matrix}\right\}$

u. s. w.

Cyanmethyl $= CH_3 Cy = \left.\begin{matrix}CH_3\\Cy\end{matrix}\right\}$

Cyanäthyl $= C_2 H_5 Cy = \left.\begin{matrix}C_2 H_5\\Cy\end{matrix}\right\}$

u. s. w.

Chlorphenyl $= C_6 H_5 Cl = \left.\begin{matrix}C_6 H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$

Chlortoluenyl $= C_7 H_7 Cl = \left.\begin{matrix}C_7 H_7\\Cl\end{matrix}\right\}$

*) Zu demselben Typus wie $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ gehören $\left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}H\\Cy\end{matrix}\right\}$, weshalb alle von diesen drei letzteren sich ableitenden Verbindungen als zum Typus $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ gehörig betrachtet sind.

$$\text{Cyanphenyl} = C_6\,H_5\,Cy = \left.\begin{matrix} C_6\,H_5 \\ Cy \end{matrix}\right\}$$
(Benzonitril)

$$\text{Cyancumenyl} = C_9\,H_{11}\,Cy = \left.\begin{matrix} C_9\,H_{11} \\ Cy \end{matrix}\right\}$$
(Cumonitryl)

Die Verbindungen der Alkoholradicale $C_n\,H_{2n+1}$ mit Chlor, Brom und Jod entstehen bei Destillation der Alkohole mit Chlor Brom- oder Jodwasserstoffsäure oder bei Einwirkung des Chlor-Brom-Jodphosphors auf dieselben.

Es sind theils gasförmige (Chlormethyl) theils flüssige oder feste (Chlor-Brom-Jodcetyl-) Verbindungen, die sich gegen Kali wie die zusammengesetzten Aether verhalten,

$$\left.\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\};$$

Chloräthyl Kalihydrat Alkohol

die Jodverbindungen zerlegen sich häufig schon am Licht,

$$2\left(\left.\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ J \end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ C_2\,H_5 \end{matrix}\right\} + 2\,J;$$

2 Aeq. Jodäthyl Aethyl.

Wegen der leichten Zerlegbarkeit der Jod- und auch der Bromverbindungen sind diese besonders geeignet daraus durch doppelte Zersetzungen andre Verbindungen der Alkoholradicale darzustellen, z. B.

$$2\left(\left.\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ J \end{matrix}\right\}\right) + 2\,Zn = \left.\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ C_2\,H_5 \end{matrix}\right\} + 2\,Zn\,J;$$

2 Aeq. Jodäthyl Aethyl

$$\left.\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ K \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ J \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ C_2\,H_5 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} K \\ J \end{matrix}\right\};$$

Kaliumalkoholat Jodäthyl Aether

$$\left.\begin{matrix} C_2\,H_3\,O_2 \\ Ag \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ J \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_2\,H_3\,O_2 \\ C_2\,H_5 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} Ag \\ J \end{matrix}\right\};$$

Essigsaures Silberoxyd Jodäthyl Essigsäure-Aethyläther

$$N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ J \end{matrix}\right\} = N\left\{\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right., HJ.$$

Ammoniak Jodäthyl Jodwasserstoff-Aethylamin.

Metalle oder Phosphor, Arsen u. s. w. mit dem Jodmethyl, Jodäthyl u. s. w. erhitzt oder dem Sonnenlicht ausgesetzt gehen, Verbindungen mit den Alkoholradicalen ein (Stannäthyl, Hydrargyräthyl, Arsenäthyl u. s. w.).

Die Cyanverbindungen — Cyanmethyl, Cyanäthyl, Cyanphenyl, Cyancumenyl — entstehen beim Erhitzen ätherschwefelsaurer Salze mit Cyankalium oder der Ammoniaksalze einiger Säuren für sich oder mit wasserentziehenden Substanzen, z. B. mit Phosphorsäureanhydrid.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2 - 4\,HO = C_2H_3N = \left.\begin{matrix}CH_3\\Cy\end{matrix}\right\};$$

Essigsaures Ammoniak — Cyanmethyl (Acetonitril)

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2 - 4\,HO = C_3H_5N = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cy\end{matrix}\right\};$$

Propionsaures Ammoniak — Cyanäthyl (Propionitril)

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O_2\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2 - 4\,HO = C_{10}H_{11}N = \left.\begin{matrix}C_9H_{11}\\Cy\end{matrix}\right\};\ \text{u. s. w.}$$

Cuminsaures Ammoniak — Cyancumenyl (Cumonitril).

Diese letzte Methode gestattet Cyanverbindungen gewisser Alkoholradicale darzustellen, deren Alkohole noch unbekannt sind. Beim Behandeln der Cyanverbindungen mit Alkalien oder Säuren werden 4 Aeq. Wasser wieder aufgenommen und die Ammoniaksalze der Säuren, als deren Nitrile die Cyanverbindungen betrachtet werden können, gebildet.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cy\end{matrix}\right\} + 4\,HO = \left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}C_9H_{11}\\Cy\end{matrix}\right\} + 4\,HO = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O_2\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2$$

Cyanäthyl (Propionitril) — Propionsaures Ammoniak — Cyancumenyl Cumonitril — Cuminsaures Ammoniak.

Berücksichtigt man, dass die Cyanwasserstoffsäure $\left.\begin{matrix}H\\Cy\end{matrix}\right\}$ durch Kali in Ameisensäure und Ammoniak zerlegt wird, so müssen die zu demselben Typus gehörenden Cyanüre durch Kali eine analoge Zersetzung erleiden, nur muss eine Ameisensäure sich bilden, die an der Stelle des Wasserstoffs ein Alkoholradical enthält;

$$\left.\begin{matrix}H\\CN\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O_2 + 2\,HO = \left.\begin{matrix}CH\,O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2 + NH_3;$$

Cyanwasserstoff — Ameisensaures Kali

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O_2 + 2\,HO = \left.\begin{matrix}C\,(CH_3)\,O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2 + NH_3;$$

Cyanmethyl — Methylameisensaures Kali

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O_2 + 2\,HO = \left.\begin{matrix}C\,(C_2H_5)\,O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2 + NH_3.$$

Cyanäthyl — Aethylameisensaures Kali

u. s. w.

Nach §. 152 ist aber $\left.\begin{matrix}C\,(CH_3)\,O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2;$

Methylameisensäure — Essigsäure

$$\left.\begin{matrix}C\,(C_2H_5)\,O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Aethylameisensäure — Propionsäure.

Aus den Cyanüren hat man die Alkohole noch nicht wieder darstellen können.

§. 29. II. **Durch Vertretung des H durch ein Säureradical:**

$$\text{Acetylchlorür} = C_2H_3O_2Cl = \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Butyrylchlorür} = C_4H_7O_2Cl = \left.\begin{matrix}C_4H_7O_2\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

u. s. w.

$$\text{Benzoylchlorür} = C_7H_5O_2Cl = \left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Cumylchlorür} = C_{10}H_{11}O_2Cl = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O_2\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Cinnamylchlorür} = C_9H_7O_2Cl = \left.\begin{matrix}C_9H_7O_2\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Salicylchlorür} = C_7H_5O_4Cl = \left.\begin{matrix}C_7H_5O_4\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Anisylchlorür} = C_8H_7O_4Cl = \left.\begin{matrix}C_8H_7O_4\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Benzoylbromür} = C_7H_5O_2Br = \left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\ Br\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Benzoyljodür} = C_7H_5O_2J = \left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\ J\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Benzoylcyanür} = C_7H_5O_2Cy = \left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\ Cy\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Cyanchlorür} = Cy\,Cl = \left.\begin{matrix}Cy\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Cyanbromür} = Cy\,Br = \left.\begin{matrix}Cy\\ Br\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Cyanjodür} = Cy\,J = \left.\begin{matrix}Cy\\ J\end{matrix}\right\}$$

Man erhält die Chlorüre durch Einwirkung des Phosphorchlorids auf die Säuren,

$$\underset{\text{Benzoesäure}}{\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2} + PCl_5 = \underset{\text{Benzoylchlorür}}{\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\ Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Phosphoroxychlorid}}{PCl_3O_2} + HCl;$$

des Phosphoroxychlorids auf 3 Aeq. eines Salzes der Säure,

$$\underset{\text{3 Aeq. essigsaures Kali}}{3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\ K\end{matrix}\right\}O_2\right)} + \underset{\text{Phosphoroxychlorid}}{PCl_3O_2} = \underset{\text{3 Aeq. Acetylchlorür}}{3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\ Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Phosphorsaures Kali}}{PK_3O_8}$$

des Chlors auf einige Aldehyde,

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\H\end{matrix}\right\} + 2\,Cl = \left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + H\,Cl.$$

Benzaldehyd (Bittermandelöl) — Chlorbenzoyl.

Sämmtliche Chlorüre sind durch leichte Zersetzbarkeit ausgezeichnete Flüssigkeiten. Wasser verwandelt sie in die Säure desselben Radicals und Chlorwasserstoffsäure,

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\,HO = \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + H\,Cl;$$

Acetylchlorür — Essigsäure.

Alkalien zeigen ein ähnliches Verhalten,

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2 + H\,Cl;$$

Acetylchlorür — Kalihydrat — Essigsaures Kali.

Ammoniak und kohlensaures Ammoniak bilden damit Salmiak und ein Amid,

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\,NH_3 = N\left\{\begin{matrix}C_7H_5O_2\\H\\H\end{matrix}\right. + NH_4\,Cl;$$

Benzoylchlorür — Benzamid — Salmiak

mit Salzen zusammengebracht entstehen Anhydride,

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\};$$

Acetylchlorür — Essigsaures Kali — Essigsäure-anhydrid,

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_7H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\};$$

Acetylchlorür — Benzoesaures Kali — Acetyl-Benzoyl-anhydrid,

mit den Alkoholen bilden sie zusammengesetzte Aether,

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2 + H\,Cl.$$

Benzoylchlorür — Weingeist — Benzoesäure-Aethyläther.

Die Bromüre, Jodüre und Cyanüre entstehen aus den Chlorüren der Säureradicale und den Brom-, Jod- und Cyanverbindungen einiger Metalle, z. B.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\};$$

Benzoylchlorür — Benzoyljodür

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Hg\\Cy\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\Cy\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Hg\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Benzoylchlorür — Benzoylcyanür.

Die Bromüre und Jodüre besitzen wahrscheinlich den Chlorüren ganz ähnliche Eigenschaften, sind aber noch leichter zersetzbar.

§. 30. III. Durch Vertretung zweier Aeq. H im Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ durch das Radical einer zweibasischen Säure:

$$\text{Succinylchlorür} = C_4H_4O_4Cl_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4O_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}$$

Bei Destillation des Bernsteinsäureanhydrids mit 1 Aeq. Phosphorchlorid sich bildend,

$$\left.C_4H_4O_4\right\}O_2 + PCl_5 = \left.\begin{matrix}C_4H_4O_4\\Cl_2\end{matrix}\right\} + PCl_3O_2.$$

Bernsteinsäureanhydrid — Succinylchlorür.

Die Zersetzungen sind wahrscheinlich wie bei den Chlorüren der Radicale einbasischer Säuren.

Das feste Chlorcyan $\left.\begin{matrix}C_3N_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ leitet sich vom Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ durch Vertretung von H_3 durch C_3N_3 ab.

V. Vom Typus Ammoniak leiten sich ab: *)

§. 31. I. **Durch Vertretung eines Aeq. H durch ein Alkoholradical die Amidbasen.**

Allgemeine Formel $C_nH_{2n+3}N$

$$\text{Methylamin} = CH_5N = N\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right.$$

$$\text{Aethylamin} = C_2H_7N = N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right.$$

$$\text{Butylamin} = C_4H_{11}N = N\left\{\begin{matrix}C_4H_9\\H\\H\end{matrix}\right.$$

$$\text{Amylamin} = C_5H_{13}N = N\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Allgemeine Formel $C_nH_{2n-5}N$

$$\begin{matrix}\text{Phenylamin}\\ \text{(Anilin)}\end{matrix} = C_6H_7N = N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right.$$

*) Zu diesem Typus gehören wahrscheinlich noch viele nicht näher untersuchte Alkaloide.

Die vom Typus $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$ sich ableitenden Verbindungen kann man **Azotüre**, die von $N_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.$ sich ableitenden **Diazotüre** nennen.

$$\text{Toluidin} \quad = C_7 H_9 N = N\left\{\begin{matrix} C_7 H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right.$$

$$\text{Xylidin} \quad = C_8 H_{11} N = N\left\{\begin{matrix} C_8 H_9 \\ H \\ H \end{matrix}\right.$$

$$\text{Cumidin} \quad = C_9 H_{13} N = N\left\{\begin{matrix} C_9 H_{11}\ ^{*)} \\ H \\ H \end{matrix}\right.$$

Sie bilden sich aus Ammoniak und den Jod- (Brom-) Verbindungen der Alkoholradicale,

$$\left.\begin{matrix} C H_3 \\ J \end{matrix}\right\} + N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix} C H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right., H J;$$

Jodmethyl — Jodwasserstoffsaures Methylamin.

aus den Cyansäure- und Cyanursäure-Aethern bei Einwirkung von Kali in höherer Temperatur,

$$\left.\begin{matrix} C N \\ C H_3 \end{matrix}\right\} O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ K \end{matrix}\right\} O_2\right) = N\left\{\begin{matrix} C H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right. + C K_2 O_6;$$

Cyansäure-Methyläther — 2 Aeq. Kalihydrat — Methylamin — Kohlensaures Kali.

$$\left.\begin{matrix} C_3 N_3 \\ (C H_3)_3 \end{matrix}\right\} O_6 + 6\left(\left.\begin{matrix} H \\ K \end{matrix}\right\} O_2\right) = 3\left(N\left\{\begin{matrix} C H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right.\right) + 3\ (C K_2 O_6);$$

Cyanursäure-Methyläther — 6 Aeq. Kalihydrat — 3 Aeq. Methylamin — 3 Aeq. kohlensaures Kali.

bei Behandlung der Nitroverbindung gewisser Kohlenwasserstoffe mit alkalischen Sulfhydraten,

$$C_6 H_5 (N O_4) + 6 H S = N\left\{\begin{matrix} C_6 H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right. + 4 H O + 6 S.$$

Nitrobenzin — Phenylamin

u. s. w.

Sie sind ohne Zersetzung flüchtig, werden durch Kali aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt und verbinden sich mit Säuren wie das Ammoniak:

$$N\left\{\begin{matrix} C H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right. + H Cl = N\left\{\begin{matrix} C H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right., H Cl; \quad N\left\{\begin{matrix} C H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right. + N H O_6 = N\left\{\begin{matrix} C H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right., N H O_6.$$

Methylamin — Salzsaures Methylamin — Methylamin — Salpetersäure — Salpetersaures Methylamin.

Wie das Ammoniak bilden sie mit den Anhydriden, den Amiden, Imiden u. s. w. correspondirende Verbindungen und zerlegen auf gleiche Weise die zusammengesetzten Aether,

*) Die Alkohole der Radicale $C_7 H_7$, $C_8 H_9$, $C_9 H_{11}$ sind noch unbekannt.

$$\left.\begin{matrix}C_2\,O_4\\(C_2\,H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2\left(N\begin{cases}C\,H_3\\H\\H\end{cases}\right) = N_2\begin{cases}(C\,H_3)_2\\C_2\,O_4\\H_2\end{cases} + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2\,H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2\right);$$

Oxalsäure-Aethyläther — 2 Aeq. Methylamin — Dimethyloxamid — 2 Aeq. Weingeist,

ferner bilden sie amidartige Verbindungen mit den Chlorüren der Säureradicale (§. 29),

$$\left.\begin{matrix}C_7\,H_5\,O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + N\begin{cases}C_6\,H_5\\H\\H\end{cases} = N\begin{cases}C_7\,H_5\,O_2\\C_6\,H_5\\H\end{cases} + H\,Cl.$$

Benzoylchlorür — Anilin — Benzanilid.

Mit den Jodüren und Bromüren der Alkoholradicale zusammengebracht, vertauschen sie noch ein Aeq. H gegen ein Alkoholradical und verwandeln sich in eine Imidbase,

$$N\begin{cases}C\,H_3\\H\\H\end{cases} + \left.\begin{matrix}C\,H_3\\J\end{matrix}\right\} = N\begin{cases}C\,H_3\\C\,H_3\\H\end{cases},\ H\,J.$$

Methylamin — Jodmethyl — Jodwasserstoffsaures Bimethylamin

Salpetrige Säure zerlegt sie unter Bildung eines Salpetrigsäureäthers oder eines Alkohols,

$$N\begin{cases}C_2\,H_5\\H\\H\end{cases} + 2\,N\,O_3 = C_2\,H_5\,N\,O_4 + 2\,H\,O + 2\,N;$$

Aethylamin — Salpetrigsäure-Aethyläther

$$2\left(N\begin{cases}C_6\,H_5\\H\\H\end{cases}+\right) + 2\,N\,O_3 = 2\left(\left.\begin{matrix}C_6\,H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2\right) + 2\,H\,O + 4\,N.$$

2 Aeq. Phenylamin — 2 Aeq. Phenylalkohol.

§. 32. II. **Durch Vertretung zweier Aeq. H durch 2 Aeq. (desselben oder verschiedener) Alkoholradicale die Imidbasen.**

Allgemeine Formel $C_n\,H_{2n+3}\,N$

$$\text{Bimethylamin} = C_2\,H_7\,N = N\begin{cases}C\,H_3\\C\,H_3\\H\end{cases}$$

$$\text{Methyl-Aethylamin} = C_3\,H_9\,N = N\begin{cases}C\,H_3\\C_2\,H_5\\H\end{cases}$$

| |

$$\text{Biamylamin} = C_{10}\,H_{23}\,N = N\begin{cases}C_5\,H_{11}\\C_5\,H_{11}\\H\end{cases}$$

u. s. w.

Allgemeine Formel $C_n\,H_{2n-5}\,N$

$$\text{Phenyläthylamin (Aethylanilin)} = C_8\,H_{11}\,N = N\begin{cases}C_6\,H_5\\C_2\,H_5\\H\end{cases}$$

$$\text{Aethyltoluidin} = C_9 H_{13} N = N\begin{cases} C_7 H_7 \\ C_2 H_5 \\ H \end{cases}$$

u. s. w.

Sie entstehen bei Einwirkung der Jod- (Brom-) Verbindungen der Alkoholradicale auf die Amidbasen (vgl. §. 31).

Die Imidbasen besitzen in ihren Eigenschaften, so viel bis jetzt bekannt ist, die grösste Aehnlichkeit mit den Amidbasen, aus welchen sie entstanden sind. Beim Zusammenbringen mit den Jodverbindungen der Alkoholradicale bilden sich Nitrilbasen.

§. 33. III. Durch Vertretung aller drei Aeq. H durch drei Aeq. (desselben oder verschiedener) Alkoholradicale die Nitrilbasen.

Allgemeine Formel $C_n H_{2n+3} N$

$$\text{Trimethylamin} = C_3 H_9 N = N\begin{cases} C H_3 \\ C H_3 \\ C H_3 \end{cases}$$

$$\text{Methyl-Biäthylamin} = C_5 H_{13} N = N\begin{cases} C H_3 \\ C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{cases}$$

$$\text{Methyl-Aethyl-Amylamin} = C_8 H_{19} N = N\begin{cases} C H_3 \\ C_2 H_5 \\ C_5 H_{11} \end{cases}$$

$$\text{Tricetylamin} = C_{48} H_{99} N = N\begin{cases} C_{16} H_{33} \\ C_{16} H_{33} \\ C_{16} H_{33} \end{cases}$$

Allgemeine Formel $C_n H_{2n-5} N$

$$\text{Methyl-Aethyl-Phenylamin (Methyl-Aethylanilin)} = C_9 H_{13} N = N\begin{cases} C_6 H_5 \\ C H_3 \\ C_2 H_5 \end{cases}$$

$$\text{Diäthyltoluidin} = C_{11} H_{17} N = N\begin{cases} C_7 H_7 \\ C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{cases}$$

u. s. w.

Sie bilden sich aus den Imidbasen durch Behandlung mit den Jodverbindungen der Alkoholradicale,

$$N\begin{cases} C H_3 \\ C H_3 \\ H \end{cases} + C H_3 J = N\begin{cases} C H_3 \\ C H_3 \\ C H_3 \end{cases}, H J;$$

Bimethylamin Jodmethyl Jodwasserstoffsaures Trimethylamin.

bei Destillation der nicht flüchtigen dem Ammoniumoxydhydrat entsprechenden Basen,

$$\left.\begin{matrix}N(C_2H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}O_2 = N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. + C_2H_4 + 2HO;$$

Tetraäthylammoniumoxydhydrat. Triäthylamin. Elayl.

$$N(C_2H_5)_4J = N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. + C_2H_5J.$$

Tetraäthylammoniumjodür. Triäthylamin Jodäthyl.

Einige dieser Nitrilbasen werden noch auf anderen Wegen erhalten (Trimethylamin aus Häringslake, aus Chenopodium vulvaria, aus Steinkohlentheer u. s. w.).

Diese Nitrilbasen gleichen sehr den Amid- und Imidbasen (vergl. §. 31). — Mit den Jodverbindungen der Alkoholradicale vereinigen sie sich zu nicht flüchtigen Ammoniumbasen,

$$N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. + C_2H_5J = N(C_2H_5)_4J.$$

Triäthylamin Jodäthyl Tetraäthylammoniumjodür.

§. 34. IV. **Durch Vertretung eines Aeq. H durch das Radical einer einbasischen Säure die Amide** (primäre Amide) **der einbasischen Säuren.**

Allgemeine Formel $C_nH_{2n+1}O_2N$

Acetamid $= C_2H_5O_2N = N\left\{\begin{matrix}C_2H_3O_2\\H\\H\end{matrix}\right.$

Propylamid $= C_3H_7O_2N = N\left\{\begin{matrix}C_3H_5O_2\\H\\H\end{matrix}\right.$

Butyramid $= C_4H_9O_2N = N\left\{\begin{matrix}C_4H_7O_2\\H\\H\end{matrix}\right.$

Valeramid $= C_5H_{11}O_2N = N\left\{\begin{matrix}C_5H_9O_2\\H\\H\end{matrix}\right.$

u. s. w.

Allgemeine Formel $C_nH_{2n-7}O_2N$

Benzamid $= C_7H_7O_2N = N\left\{\begin{matrix}C_7H_5O_2\\H\\H\end{matrix}\right.$

Cuminamid $= C_{10}H_{13}O_2N = N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}O_2\\H\\H\end{matrix}\right.$

$$\text{Cinnamid} = C_9\,H_9\,O_2\,N = N\left\{\begin{matrix} C_9\,H_7\,O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right.$$

$$\text{Salicylamid} = C_7\,H_7\,O_4\,N = N\left\{\begin{matrix} C_7\,H_5\,O_4 \\ H \\ H \end{matrix}\right.$$

$$\text{Anisamid} = C_8\,H_9\,O_4\,N = N\left\{\begin{matrix} C_8\,H_7\,O_4 \\ H \\ H \end{matrix}\right.$$

$$\text{Sulfophenylamid} = C_6\,H_7\,S_2\,O_4\,N = N\left\{\begin{matrix} C_6H_5S_2O_4 \\ H \\ H \end{matrix}\right.$$

$$\text{Cyanamid} = C\,H_2\,N_2 = N\left\{\begin{matrix} CN \\ H \\ H \end{matrix}\right.$$

u. s. w.

Die Amide unterscheiden sich von den Ammoniumoxydsalzen durch einen Mindergehalt von zwei Aeq. HO,

$$\underset{\text{Essigsaures Ammoniumoxyd}}{\left.\begin{matrix} C_2\,H_3\,O_2 \\ NH_4 \end{matrix}\right\}O_2} - 2\,HO = \underset{\text{Acetamid.}}{N\left\{\begin{matrix} C_2\,H_3\,O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right.}$$

Die Amide entstehen bei Einwirkung des Ammoniaks auf die Anhydride,

$$\underset{\text{Benzoesäure-anhydrid}}{\left.\begin{matrix} C_7\,H_5\,O_2 \\ C_7\,H_5\,O_2 \end{matrix}\right\}O_2} + NH_3 = \underset{\text{Benzamid}}{N\left\{\begin{matrix} C_7\,H_5\,O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Benzoesäure.}}{\left.\begin{matrix} C_7\,H_5\,O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_2};$$

des Ammoniaks oder kohlensauren Ammoniaks auf die Chlorüre der Alkoholradicale,

$$\underset{\text{Chlorbenzoyl}}{\left.\begin{matrix} C_7\,H_5\,O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}} + NH_3 = \underset{\text{Benzamid.}}{N\left\{\begin{matrix} C_7\,H_5\,O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right.} + HCl;$$

des Ammoniaks auf die zusammengesetzten Aether,

$$\underset{\text{Essigsäure-Aethyläther}}{\left.\begin{matrix} C_2\,H_3\,O_2 \\ C_2\,H_5 \end{matrix}\right\}O_2} + NH_3 = \underset{\text{Acetamid}}{N\left\{\begin{matrix} C_2\,H_3\,O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Weingeist.}}{\left.\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ H \end{matrix}\right\}O_2}.$$

Die Amide sind krystallisirende indifferente Verbindungen, meistens ohne Zersetzung flüchtig. Mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt verwandeln sich viele in ein Nitril,

$$\underset{\text{Acetamid}}{N\left\{\begin{matrix} C_2\,H_3\,O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right.} - 2\,HO = \underset{\text{Acetonitril oder Cyanmethyl.}}{C_2\,H_3\,N = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ Cy \end{matrix}\right\}}.$$

Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien nehmen sie zwei Aeq. Wasser auf und bilden ein Ammoniaksalz,

$$N\begin{cases}C_2\,H_3\,O_2\\H\\H\end{cases} + 2\,HO = \begin{matrix}C_2\,H_3\,O_2\\NH_4\end{matrix}\Big\}O_2.$$

Acetamid — Essigsaures Ammoniak.

In einigen lässt sich Wasserstoff gegen Metalle austauschen,

$$N\begin{cases}C_7\,H_5\,O_2\\H\\H\end{cases} + Hg\,O = N\begin{cases}C_7\,H_5\,O_2\\Hg\\H\end{cases} + HO$$

Benzamid — Quecksilberbenzamid.

§. 35. Durch Vertretung von zwei oder drei Aeq. H durch zwei oder drei Aeq. des Radicals (derselben oder verschiedener) einbasischer Säuren (secundäre und tertiäre Amide):

Bisulfophenylamid $= C_{12}\,H_{11}\,S_4\,O_8\,N = N\begin{cases}C_6\,H_5\,S_2\,O_4\\C_6\,H_5\,S_2\,O_4\\H\end{cases}$

Sulfophenylbenzamid $= C_{13}\,H_{11}\,S_2\,O_6\,N = N\begin{cases}C_6\,H_5\,S_2\,O_4\\C_7\,H_5\,O_2\\H\end{cases}$

Sulfophenylcuminamid $= C_{16}\,H_{17}\,S_2\,O_6\,N = N\begin{cases}C_6\,H_5\,S_2\,O_4\\C_{10}\,H_{11}\,O_2\\H\end{cases}$

Benzoylsalicylamid $= C_{14}\,H_{11}\,O_6\,N = N\begin{cases}C_7\,H_5\,O_2\\C_7\,H_5\,O_4\\H\end{cases}$

Salicylcuminamid $= C_{17}\,H_{17}\,O_6\,N = N\begin{cases}C_7\,H_5\,O_4\\C_{10}H_{11}\,O_2\\H\end{cases}$

u. s. w.

Sulfophenylbibenzamid $= C_{20}\,H_{15}\,S_2\,O_8\,N = N\begin{cases}C_6\,H_5\,S_2\,O_4\\C_7\,H_5\,O_2\\C_7\,H_5\,O_2\end{cases}$

Sulfophenylbenzoylacetamid $= C_{15}\,H_{13}\,S_2\,O_8\,N = N\begin{cases}C_6\,H_5\,S_2\,O_4\\C_7\,H_5\,O_2\\C_2\,H_3\,O_2\end{cases}$

Sulfophenylbenzoylcuminamid $= C_{23}\,H_{21}\,S_2\,O_8\,N = N\begin{cases}C_6\,H_5\,S_2\,O_4\\C_7\,H_5\,O_2\\C_{10}\,H_{11}\,O_2\end{cases}$

u. s. w.

Die secundären Amide werden aus den primären Amiden oder den Metallverbindungen derselben z. B. $N\left\{\begin{matrix} C_6\,H_5\,S_2\,O_4 \\ Ag \\ H \end{matrix}\right.$ durch Einwirkung der

Silbersulfophenylamid

Chlorüre von Säureradicalen erhalten,

$$N\left\{\begin{matrix} C_6\,H_5\,S_2\,O_4 \\ H \\ H \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} C_7\,H_5\,O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} = N\left\{\begin{matrix} C_6\,H_5\,S_2\,O_4 \\ C_7\,H_5\,O_2 \\ H \end{matrix}\right. + H\,Cl;$$

Sulfophenylamid — Benzoylchlorür — Sulfophenylbenzamid.

$$N\left\{\begin{matrix} C_6\,H_5\,S_2\,O_4 \\ Ag \\ H \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} C_6\,H_5\,S_2\,O_4 \\ Cl \end{matrix}\right\} = N\left\{\begin{matrix} C_6\,H_5S_2\,O_4 \\ C_6\,H_5\,S_2\,O_4 \\ H \end{matrix}\right. + Ag\,Cl.$$

Silbersulfophenylamid — Sulfophenylchlorür — Bisulfophenylamid.

Das dritte Aeq. H lässt sich in ihnen durch Metalle ersetzen,

$$N\left\{\begin{matrix} C_7\,H_5\,O_4 \\ C_7\,H_5\,O_4 \\ Ag \end{matrix}\right.$$

Silbersalicylbenzamid.

Aus den secundären Amiden oder ihren Metallverbindungen stellt man mittelst der Chlorüre der Säureradicale die tertiären Amide dar,

$$N\left\{\begin{matrix} C_6\,H_5\,S_2\,O_4 \\ C_7\,H_5\,O_2 \\ Ag \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} C_2\,H_3\,O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} = N\left\{\begin{matrix} C_6\,H_5\,S_2\,O_4 \\ C_7\,H_5\,O_2 \\ C_2\,H_3\,O_2 \end{matrix}\right. + Ag\,Cl.$$

Silbersulfophenylbenzamid — Chloracetyl — Sulfophenylbenzoylacetamid.

Die secundären und tertiären Amide lösen sich leicht in Ammoniak und bilden Diamide,

$$N_2\left\{\begin{matrix} C_7\,H_5\,O_2 \\ C_6\,H_5\,S_2\,O_4 \\ Ag \\ H_3 \end{matrix}\right. ; \quad N_2\left\{\begin{matrix} C_{10}\,H_{11}\,O_2 \\ C_6\,H_5\,S_2\,O_4 \\ Ag \\ H_3 \end{matrix}\right. .$$

§. 36. VI. **Durch Vertretung von zwei oder drei Aeq. H durch Alkoholradicale und Radicale einbasischer Säuren:**

$$\text{Aethylacetamid} = C_4\,H_9\,ON_2 = N\left\{\begin{matrix} C_2\,H_3\,O_2 \\ C_2\,H_5 \\ H \end{matrix}\right.$$

$$\begin{matrix}\text{Phenylformylamid} \\ \text{(Formanilid)}\end{matrix} = C_7\,H_7\,ON_2 - N\left\{\begin{matrix} C\,H\,O_2 \\ C_6\,H_5 \\ H \end{matrix}\right.$$

$$\begin{matrix}\text{Phenylacetamid} \\ \text{(Acetanilid)}\end{matrix} = C_8\,H_9\,ON_2 = N\left\{\begin{matrix} C_2\,H_3\,O_2 \\ C_6\,H_5 \\ H \end{matrix}\right.$$

$$\begin{matrix}\text{Phenylbutyramid} \\ \text{(Butyranilid)}\end{matrix} = C_{10}H_{13}ON_2 = N\left\{\begin{matrix} C_4\,H_7\,O_2 \\ C_6\,H_5 \\ H \end{matrix}\right.$$

Phenylvaleramid (Valeranilid) $= C_{11}H_{15}ON_2 = N\begin{cases} C_5\,H_9\,O_2 \\ C_6\,H_5 \\ H \end{cases}$

Phenylbenzamid (Benzanilid) $= C_{11}H_{11}ON_2 = N\begin{cases} C_7\,H_5\,O_2 \\ C_6\,H_5 \\ H \end{cases}$

Phenylanisamid (Anisanilid) $= C_{14}H_{13}ON_4 = N\begin{cases} C_8\,H_7\,O_4 \\ C_6\,H_5 \\ H \end{cases}$

Phenylcinnamid (Cinnanilid) $= C_{15}H_{13}ON_2 = N\begin{cases} C_9\,H_7\,O_2 \\ C_6\,H_5 \\ H \end{cases}$

Aethyldiacetamid $= C_6\,H_{11}\,ON_4 = N\begin{cases} C_2\,H_3\,O_2 \\ C_2\,H_3\,O_2 \\ C_2\,H_5 \end{cases}$

Phenyldibenzamid $= C_{20}H_{15}\,ON_4 = N\begin{cases} C_7\,H_5\,O_2 \\ C_7\,H_5\,O_2 \\ C_6\,H_5 \end{cases}$

Obgleich von diesen Verbindungen (Methylamide, Aethylamide, Amylamide, Phenylamide u. s. w., ferner Bimethylamide, Biäthylamide, Methyl-Aethylamide, Phenyl-Aethylamide u. s. w.) fast nur die Phenylamide bekannt sind, so kann man doch für die Bildung derselben mit grosser Wahrscheinlichkeit folgende Methoden angeben:

Es bilden sich aus den zusammengesetzten Aethern, den Anhydriden und den Chlorüren der Säureradicale durch Einwirkung

1) des Methylamins, Aethylamins u. s. w. die Methylamide, Aethylamide u. s. w. des Phenylamins (Anilin) die Phenylamide (Anilide),

$$\left.\begin{matrix} C_2\,H_3\,O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + N\begin{cases} C\,H_3 \\ H \\ H \end{cases} = N\begin{cases} C_2\,H_3\,O_2 \\ C\,H_3 \\ H \end{cases} + HCl;$$

Acetylchlorür — Methylamin — Methylacetamid.

2) des Bimethylamins, Biäthylamins, Methyl-Aethylamins u. s. w. die Bimethylamide, Biäthylamide, Methyl-Aethylamide u. s. w.; des Aethylphenylamins (Aethylanilins) u. s. w. die Aethylphenylamide Aethylanilide) u. s. w.,

$$\left.\begin{matrix} C_2\,H_3\,O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + N\begin{cases} C\,H_3 \\ C\,H_3 \\ H \end{cases} = N\begin{cases} C_2\,H_3\,O_2 \\ C\,H_3 \\ C\,H_3 \end{cases} + HCl;$$

Acetylchlorür — Bimethylamin — Bimethylacetamid.

3) durch Einwirkung der Chlorüre von Säureradicalen auf die unter 1 angegebenen Verbindungen entstehen tertiäre Amide, die 2 Säureradicale enthalten,

$$N\left\{\begin{matrix}C_7H_5O_2\\ C_6H_5\\ H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\ Cl\end{matrix}\right\} = N\left\{\begin{matrix}C_7H_5O_2\\ C_7H_5O_2\\ C_6H_5\end{matrix}\right. + HCl.$$

Phenylbenzamid Benzoylchlorür Phenyldibenzamid

Die Anilide nehmen beim Kochen mit Säuren oder Alkalien Wasser auf und zerlegen sich in Anilin und eine Säure,

$$N\left\{\begin{matrix}C_2H_3O_2\\ C_6H_5\\ H\end{matrix}\right. + 2HO = \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2 + N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right. .$$

Acetanilid Essigsäure Anilin.

§. 37. VII. **Durch Vertretung zweier Aeq. H durch ein Aeq. des Radicals einer zweibasischen Säure die Imide.**

$$\text{Succinimid} = C_4H_5ON_4 = N\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_4\\ H\end{matrix}\right.$$

$$\text{Pyrotartrimid} = C_5H_7ON_4 = N\left\{\begin{matrix}C_5H_6O_4\\ H\end{matrix}\right.$$

$$\text{Phtalimid} = C_8H_5ON_4 = N\left\{\begin{matrix}C_8H_4O_4\\ H\end{matrix}\right.$$

$$\text{Camphorimid} = C_{10}H_{15}ON_4 = N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{14}O_4\\ H\end{matrix}\right.$$

Die Imide entstehen beim Erhitzen der sauren Ammoniaksalze der zweibasischen Säuren,

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_4\\ H(NH_4)\end{matrix}\right\}O_4 - 4HO = N\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_4\\ H\end{matrix}\right. ;$$

Saures bernsteinsaures Ammoniak Succinimid

der Amide zweibasischer Säuren,

$$N_2\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_4\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right. - NH_3 = N\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_4\\ H\end{matrix}\right. ;$$

Succinamid Succinimid

der vom Typus Ammoniumoxydhydrat sich ableitenden Aminsäuren,

$$\left.\begin{matrix}NH_2(C_{10}H_{14}O_4)\\ H\end{matrix}\right\}O_2 - 2HO = N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{14}O_4\\ H\end{matrix}\right. .$$

Camphoraminsäure Camphorimid.

Beim Kochen mit Alkalien und Säuren nehmen sie Wasser auf und gehen in Ammoniak und eine Säure über,

$$N\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_4\\ H\end{matrix}\right. + 4HO = \left.\begin{matrix}C_4H_4O_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 + NH_3.$$

Succinimid Bernsteinsäure.

Beim Kochen mit verdünntem Ammoniak bildet sich wohl zuerst eine Aminsäure,

$$N\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_4\\ H\end{matrix}\right. + 2HO = \left.\begin{matrix}NH_2(C_4H_4O_4)\\ H\end{matrix}\right\}O_2$$

Succinimid Succinaminsäure.

§. 38. VIII. Durch Vertretung zweier Aeq. H durch das Radical einer zweibasischen Säure, des dritten Aeq. H durch das Radical einer einbasischen Säure oder ein Alkoholradical:

Succinylsulfophenylazotür $= C_{10}H_9S_2O_8N = N\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_4\\C_6H_5S_2O_4\end{matrix}\right.$

Phenylsuccinimid (Succinanil) $= C_{10}H_9O_4N = N\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_4\\C_6H_5\end{matrix}\right.$

Phenylpyrotartrimid (Pyrotartranil) $= C_{11}H_{11}O_4N = N\left\{\begin{matrix}C_5H_6O_4\\C_6H_5\end{matrix}\right.$

Phenylcitraconimid (Citraconanil) $= C_{11}H_9O_4N = N\left\{\begin{matrix}C_5H_4O_4\\C_6H_5\end{matrix}\right.$

Phenylphtalimid (Phtalanil) $= C_{14}H_9O_4N = N\left\{\begin{matrix}C_8H_4O_4\\C_6H_5\end{matrix}\right.$

Phenylcamphorimid (Camphoranil) $= C_{16}H_{19}O_4N = N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{14}O_4\\C_6H_5\end{matrix}\right.$

Die Verbindungen, welche zwei Säureradicale enthalten, entstehen aus den Imiden durch Einwirkung der Chlorüre der Radicale einbasischer Säuren. — Von denjenigen, welche ein Säureradical und ein Alkoholradical enthalten, sind nur die Phenylverbindungen (Anile) bis jetzt bekannt. Diese bilden sich beim Erhitzen des Anilins mit den Anhydriden (oder auch Säuren),

$$\left.C_{10}H_{14}O_4\right\}O_2 + N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{14}O_4\\C_6H_5\end{matrix}\right. + 2HO.$$

Camphorsäure-anhydrid — Anilin — Phenylcamphor-imid.

Schmelzendes Kalihydrat entwickelt Anilin aus ihnen; beim Kochen mit Ammoniak verwandeln sie sich in das Ammoniaksalz einer Phenylaminsäure,

$$N\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_4\\C_6H_5\end{matrix}\right. + NH_3 + 2HO = \left.\begin{matrix}NH(C_4H_4O_4)(C_6H_5)\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2$$

Phenylsuccinimid — Phenylsuccinaminsaures Ammoniak.

§. 39. IX. Durch Vertretung zweier Aeq. H im Typus $N_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.$ durch das Radical einer zweibasischen Säure die (primären) Amide der zweibasischen Säuren.

Carbamid $= CH_4O_2N_2 = N_2\left\{\begin{matrix}CO_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.$

Oxamid $= C_2H_4O_4N_2 = N_2\left\{\begin{matrix}C_2O_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.$

Succinamid $= C_4H_8O_4N_2 = N_2\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.$

$$\text{Suberamid} = C_8 H_{16} O_4 N_2 = N_2\left\{\begin{matrix} C_8 H_{12} O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right.$$

$$\text{Sebamid} = C_{10} H_{20} O_4 N_2 = N_2\left\{\begin{matrix} C_{10} H_{16} O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right.$$

$$\text{Malamid} = C_4 H_8 O_6 N_2 = N_2\left\{\begin{matrix} C_4 H_4 O_6 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right.$$

$$\text{Fumaramid} = C_4 H_6 O_4 N_2 = N_2\left\{\begin{matrix} C_4 H_2 O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right.$$

$$\text{Tartramid} = C_4 H_8 O_8 N_2 = N_2\left\{\begin{matrix} C_4 H_4 O_8 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right.$$

$$\text{Lactamid} = C_6 H_{14} O_8 N_2 = N_2\left\{\begin{matrix} C_6 H_{10} O_8 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right.$$

Diese Amide bilden sich beim Erhitzen der neutralen Ammoniaksalze zweibasischer Säuren,

$$\left.\begin{matrix} C_2 O_4 \\ (N H_4)_2 \end{matrix}\right\} O_4 - 4 H O = N_2\left\{\begin{matrix} C_2 O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right. ;$$

Oxalsaures Ammoniak — Oxamid

beim Zusammenbringen eines zusammengesetzten Aethers mit Ammoniak,

$$\left.\begin{matrix} C_2 O_4 \\ (C_2 H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_4 + 2 N H_3 = N_2\left\{\begin{matrix} C_2 O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2\right);$$

Oxalsäure-Aethyläther — Oxamid — 2 Aeq. Weingeist.

oder des Chlorürs eines Säureradicals mit Ammoniak,

$$\left.\begin{matrix} C O_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} + 2 N H_3 = N_2\left\{\begin{matrix} C O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right. + 2 H Cl.$$

Carbonylchlorür — Carbamid.

In höherer Temperatur verlieren viele ein Aeq. $N H_3$ und gehen in ein Imid (§. 37) über.

Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien nehmen sie Wasser auf und zerfallen in Ammoniak und die Säure,

$$N_2\left\{\begin{matrix} C_2 O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right. + 4 H O = \left.\begin{matrix} C_2 O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 + 2 N H_3.$$

Oxamid — Oxalsäure.

Salpetrige Säure scheidet unter Stickgasentwickelung die Säure aus ihnen ab.

$$N_2\left\{\begin{matrix} C_4 H_4 O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right. + 2 N O_3 = \left.\begin{matrix} C_4 H_4 O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 + 4 N + 2 H O.$$

Succinamid — Bernsteinsäure.

§. 40. X. **Durch Vertretung zweier Aeq. H im Typus** $N_2\begin{cases}H_2\\H_2\\H_2\end{cases}$ **durch das Radical einer zweibasischen Säure und zweier Aeq. H durch zwei Alkoholradicale** (secundäre) **Amide zweibasischer Säuren.**

$$\text{Dimethyloxamid} = C_4\,H_8\,O_4\,N_2 = N_2\begin{cases}C_2\,O_4\\(C\,H_3)_2\\H_2\end{cases}$$

$$\text{Diäthyloxamid} = C_6\,H_{12}\,O_4\,N_2 = N_2\begin{cases}C_2\,O_4\\(C_2\,H_5)_2\\H_2\end{cases}$$

$$\text{Diamyloxamid} = C_{12}\,H_{24}\,O_4\,N_2 = N_2\begin{cases}C_2\,O_4\\(C_5\,H_{11})_2\\H_2\end{cases}$$

$$\text{Diphenylcarbamid (Carbanilid)} = C_{13}\,H_{12}\,O_2\,N_2 = N_2\begin{cases}C\,O_2\\(C_6\,H_5)_2\\H_2\end{cases}$$

$$\text{Diphenylsulfocarbamid (Sulfocarbanilid)} = C_{13}\,H_{12}\,S_2\,N_2 = N_2\begin{cases}C\,S_2\\(C_6\,H_5)_2\\H_2\end{cases}$$

$$\text{Diphenyloxamid (Oxanilid)} = C_{14}\,H_{12}\,O_4\,N_2 = N_2\begin{cases}C_2\,O_4\\(C_6\,H_5)_2\\H_2\end{cases}$$

$$\text{Diphenylsuccinamid (Succinanilid)} = C_{16}\,H_{16}\,O_4\,N_2 = N_2\begin{cases}C_4\,H_4\,O_4\\(C_6\,H_5)_2\\H_2\end{cases}$$

$$\text{Diphenylsuberamid (Suberanilid)} = C_{20}\,H_{24}\,O_4\,N_2 = N_2\begin{cases}C_8\,H_{12}\,O_4\\(C_6\,H_5)_2\\H_2\end{cases}$$

$$\text{Diphenylitaconamid (Itaconanilid)} = C_{17}\,H_{16}\,O_4\,N_2 = N_2\begin{cases}C_5\,H_4\,O_4\\(C_6\,H_5)_2\\H_2\end{cases}$$

Diese Verbindungen erhält man beim Erhitzen der neutralen Methylamin-, Aethylamin- u. s. w. Salze der zweibasischen Säuren,

$$\left.\begin{matrix}C_2\,O_4\\N\,H_3\,(C\,H_3)_2\end{matrix}\right\}O_4 - 4\,H\,O = N_2\begin{cases}C_2\,O_4\\(C\,H_3)_2\,;\\H_2\end{cases}$$

Oxalsaures Methylamin — Dimethyloxamid

bei Einwirkung des Methylamins, Aethylamins u. s. w. auf die zusammengesetzten Aether der zweibasischen Säuren,

$$\left.\begin{matrix}C_2\,O_4\\(C_2\,H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2\left(N\begin{cases}C\,H_3\\H\\H\end{cases}\right) = N_2\begin{cases}C_2\,O_4\\(C\,H_3)_2\\H\end{cases} + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2\,H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2\right);$$

Oxalsäure-Aethyläther — 2 Aeq. Methylamin — Dimethyloxamid — 2 Aeq. Weingeist

aus dem Chlorür des Säureradicals und Anilin,

$$\left.\begin{matrix}CO_2\\Cl_2\end{matrix}\right\} + 2\left(N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right.\right) = N_2\left\{\begin{matrix}CO_2\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right. + 2HCl$$

Carbonylchlorür — 2 Aeq. Anilin — Carbanilid.

Mit Kalihydrat geschmolzen oder mit Kalilauge gekocht entwickeln sie Methylamin, Anilin u. s. w. und es bildet sich ein Kalisalz der Säure.

Es giebt einige vom Typus $N_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.$ sich ableitende Verbindungen, in welchen zwei Aeq. H durch das Radical einer zweibasischen Säure und nur ein Aeq. H durch ein Alkoholradical vertreten ist.

$$\text{Phenylcarbamid} = C_7H_8O_2N_2 = N_2\left\{\begin{matrix}CO_2\\H(C_6H_5)\\H_2\end{matrix}\right.$$

$$\text{Phenyloxamid} = C_8H_8O_4N_2 = N_2\left\{\begin{matrix}C_2O_4\\H(C_6H_5)\\H_2\end{matrix}\right.$$

Nach den in diesem §. angegebenen Methoden würde man mittelst Dimethylamin, Diäthylamin, Aethylanilin u. s. w. wahrscheinlich tertiäre Amide darstellen können, die dem Typus $N_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.$ angehörten, und worin zwei Aeq. H durch das Radical einer zweibasischen Säure, 4 Aeq. H durch Alkoholradicale vertreten wären, z. B.

$$\left.\begin{matrix}C_2O_4\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2\left(N\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right.\right) = N\left\{\begin{matrix}C_2O_4\\(CH_3)_2\\(CH_3)_2\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2\right)$$

Oxalsäure-Aethyläther — 2 Aeq. Dimethylamin — Tetramethyloxamid — 2 Aeq. Weingeist.

§. 41. XI. Durch Vertretung von mehr als zwei Aeq. H im Typus $N_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.$ durch Radicale einbasischer und zweibasischer Säuren mehrere Diazotüre.

$$\text{Trisuccinamid} = C_{12}H_{12}O_{12}N_2 = N_2\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_4\\C_4H_4O_4\\C_4H_4O_4\end{matrix}\right.$$

$$\text{Disulfophenyl-Dibenzoylsuccinamid} = C_{30}H_{24}S_4O_{16}N_2 = N_2\left\{\begin{matrix}(C_6H_5S_2O_4)_2\\(C_7H_5O_2)_2\\C_4H_4O_4\end{matrix}\right.$$

Sie werden durch wechselseitige Zersetzung aus den Chlorüren der Säureradicale mit andern Azotüren oder Diazotüren erhalten.

§. 42. XII. Durch Vertretung von drei Aeq. H im Typus $N_3\left\{\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right.$ durch ein Aeq. des Radicals einer dreibasischen Säure:

$$\text{Citramid} = C_6 H_{11} O_8 N_3 = N_3 \begin{cases} C_6 H_5 O_8 \\ H_3 \\ H_3 \end{cases};$$

und anderer drei Aeq. H durch Alkoholradicale:

$$\begin{matrix}\text{Phenylcitramid} \\ \text{(Citranilid)}\end{matrix} = C_{24} H_{23} O_8 N_3 = N_3 \begin{cases} C_6 H_5 O_8 \\ (C_6 H_5)_3. \\ H_3 \end{cases}$$

Durch Vertretung von drei Aeq. H im Typus $N_2 \begin{cases} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{cases}$ durch das Radical einer dreibasischen Säure und zweier Aeq. H durch Alkoholradicale

$$\begin{matrix}\text{Phenylcitrimid} \\ \text{(Citrobianil)}\end{matrix} = C_{18} H_{18} O_8 N_2 = N_2 \begin{cases} C_6 H_5 O_8 \\ (C_6 H_5)_2 H. \end{cases}$$

Das Verhältniss dieser Verbindungen, der einzigen bis jetzt bekannten neutralen Amide dreibasischer Säuren, zu den Ammoniaksalzen und Anilinsalzen zeigen folgende Formeln:

$$\left.\begin{matrix} C_6 H_5 O_8 \\ (N H_4)_3 \end{matrix}\right\} O_6 - 6 H O = N_3 \begin{cases} C_6 H_5 O_8 \\ H_3 \\ H_3 \end{cases}$$

Neutrales citronensaures Ammoniak — Citramid

$$\left.\begin{matrix} C_6 H_5 O_8 \\ (C_{12} H_8 N)_3 \end{matrix}\right\} O_6 - 6 H O = N_3 \begin{cases} C_6 H_5 O_8 \\ (C_6 H_5)_3 \\ H_3 \end{cases}$$

Neutrales citronensaures Anilin — Citranilid

$$\left.\begin{matrix} C_6 H_5 O_8 \\ H\,(C_{12} H_8 N)_2 \end{matrix}\right\} O_6 - 6 H O = N_2 \begin{cases} C_6 H_5 O_8 \\ (C_6 H_5)_2 H \end{cases}$$

Saures citronensaures Anilin — Citrobianil.

VI. Vom Typus Ammoniumoxydhydrat $\left.\begin{matrix} N H_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ leiten sich ab:

§. 43. I. Durch Vertretung von vier Aeq. H durch (gleiche oder verschiedene) Alkoholradicale die Ammoniumbasen

Tetramethylammoniumoxydhydrat

$$= C_4 H_{13} O_2 N = \left.\begin{matrix} N (C H_3)_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Tetraäthylammoniumoxydhydrat

$$= C_8 H_{21} O_2 N = \left.\begin{matrix} N (C_2 H_5)_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Biäthylmethylamylammoniumoxydhydrat

$$= C_{10} H_{25} O_2 N = \left.\begin{matrix} N (C_2 H_5)_2 (C H_3) (C_5 H_{11}) \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat

$$= C_{14}H_{25}O_2N = \left.\begin{matrix}N(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})(C_6H_5)\\ H\end{matrix}\right\}O_2$$

u. s. w.

Die Jodverbindungen dieser Alkaloide bilden sich bei Einwirkung von Jodverbindungen der Alkoholradicale auf die §. 33 erwähnten Nitrilbasen,

$$N\left\{\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right. + CH_3J = N(CH_3)_4J;$$

Trimethylamin Jodmethyl Tetramethylammoniumjodür.

Durch Kali lassen sich die Oxydhydrate aus dieser Verbindung nicht abscheiden, sondern nur durch Silberoxydhydrat u. a.,

$$N(CH_3)_4J + \left.\begin{matrix}Ag\\ H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}N(CH_3)_4\\ H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Ag\\ J\end{matrix}\right\}.$$

Tetramethylammoniumjodür Tetraäthylammoniumoxydhydrat.

Sie bleiben beim Verdunsten als krystallinische Massen zurück, die das Ammoniak aus seinen Salzen frei machen, die zusammengesetzten Aether in die Säure und den Alkohol zerlegen und beim Erhitzen sich zersetzen unter Bildung einer Nitrilbase,

$$\left.\begin{matrix}N(C_2H_5)_4\\ H\end{matrix}\right\}O_2 = N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right. + C_2H_4 + 2HO.$$

Tetraäthylammoniumoxydhydrat Triäthylamin Elayl.

Aehnlich verhalten sich die Jodverbindungen in höherer Temperatur,

$$N(C_2H_5)_4J = N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right. + C_2H_5J$$

Tetraäthylammoniumjodür Triäthylamin Jodäthyl.

§. 44. II. Durch Vertretung von zwei Aeq. H durch das Radical einer zweibasischen Säure die Aminsäuren

Oxaminsäure $= C_2H_3O_6N = \left.\begin{matrix}NH_2(C_2O_4)\\ H\end{matrix}\right\}O_2$

Succinaminsäure $= C_4H_7O_6N = \left.\begin{matrix}NH_2(C_4H_4O_4)\\ H\end{matrix}\right\}O_2$

Sebaminsäure $= C_{10}H_{19}O_6N = \left.\begin{matrix}NH_2(C_{10}H_{16}O_4)\\ H\end{matrix}\right\}O_2$

Asparaginsäure $= C_4H_7O_8N = \left.\begin{matrix}NH_2(C_4H_4O_6)\\ H\end{matrix}\right\}O_2$

Tartraminsäure $= C_4H_7O_{10}N = \left.\begin{matrix}NH_2(C_4H_4O_8)\\ H\end{matrix}\right\}O_2$

Comenaminsäure $= C_6H_5O_8N = \left.\begin{matrix}NH_2(C_6H_2O_8)\\ H\end{matrix}\right\}O_2$

Phtalaminsäure $= \mathrm{C_8 H_7 O_6 N} = \mathrm{N H_2 (C_8 H_4 O_4) \atop H}\Big\} O_2$

Camphoraminsäure $= \mathrm{C_{10} H_{17} O_6 N} = \mathrm{N H_2 (C_{10} H_{14} O_4) \atop H}\Big\} O_2$

u. s. w.

Die Aminsäuren entstehen beim Erhitzen der sauren Ammoniaksalze zweibasischer Säuren,

$$\left.{\mathrm{C_2 O_4} \atop \mathrm{H (N H_4)}}\right\} O_4 - 2 \mathrm{H} O = \left.{\mathrm{N H_2 (C_2 O_4)} \atop \mathrm{H}}\right\} O_2;$$

Saures oxalsaures Ammoniak — Oxaminsäure

bei Einwirkung des Ammoniaks auf zusammengesetzte Aether zugleich mit den primären Amiden (§. 39) (Sebaminsäure);

beim Kochen einiger primären Amide mit Alkalien oder Säuren,

$$N_2 \left\{ \begin{matrix} \mathrm{C_4 H_4 O_6} \\ \mathrm{H_2} \\ \mathrm{H_2} \end{matrix} \right. + 2 \mathrm{H} O = \left.{\mathrm{N H_2 (C_4 H_4 O_6)} \atop \mathrm{H}}\right\} O_2 + \mathrm{N H_3};$$

Asparagin — Asparaginsäure.

bei Einwirkung des Ammoniakgases auf Anhydride,

$$\mathrm{C_{10} H_{14} O_4}\} O_2 + 2 \mathrm{N H_3} = \left.{\mathrm{N H_2 (C_{10} H_{14} O_4)} \atop \mathrm{N H_4}}\right\} O_2;$$

Camphorsäureanhydrid — Camphoraminsaures Ammoniak

u. s. w.

Mit den Metallen bilden sie Salze;

$$\left.{\mathrm{N H_2 (C_2 O_4)} \atop \mathrm{Ba}}\right\} O_2$$

Oxaminsaurer Baryt.

Einige verlieren in höherer Temperatur Wasser und gehen in Imide über (§. 37),

$$\left.{\mathrm{N H_2 (C_{10} H_{14} O_4)} \atop \mathrm{H}}\right\} O_2 = N \left\{ {\mathrm{C_{10} H_{14} O_4} \atop \mathrm{H}} \right. + 2 \mathrm{H} O$$

Camphoraminsäure — Camphorimid.

Beim Kochen mit Säuren und Alkalien — zuweilen schon beim Kochen mit Wasser — nehmen sie Wasser auf und bilden saure Ammoniaksalze,

$$\left.{\mathrm{N H_2 (C_2 O_4)} \atop \mathrm{H}}\right\} O_2 + 2 \mathrm{H} O = \left.{\mathrm{C_2 O_4} \atop \mathrm{H (N H_4)}}\right\} O_4.$$

Oxaminsäure — Saures oxalsaures Ammoniak.

§. 45. III. **Durch Vertretung von zwei Aeq. H durch das Radical einer zweibasischen Säure und des nicht im Ammonium befindlichen einen Aeq. H durch ein Alkoholradical, die zusammengesetzten Aether der Aminsäuren.**

Carbaminsäure-Methyläther (Urethylan) $= \mathrm{C_2 H_5 O_4 N} = \left.{\mathrm{N H_2 (C O_2)} \atop \mathrm{C H_3}}\right\} O_2$

Carbaminsäure-Aethyläther (Urethan) $= \mathrm{C_3 H_7 O_4 N} = \left.{\mathrm{N H_2 (C O_2)} \atop \mathrm{C_2 H_5}}\right\} O_2$

Carbaminsäure-Amyläther (Amylurethan) $= C_6H_{13}O_4N = \left.\begin{matrix}NH_2(CO_2)\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$

Oxaminsäure-Methyläther (Oxamethylan) $= C_3H_5O_6N = \left.\begin{matrix}NH_2(C_2O_4)\\ CH_3\end{matrix}\right\}O_2$

Oxaminsäure-Aethyläther (Oxamethan) $= C_4H_7O_6N = \left.\begin{matrix}NH_2(C_2O_4)\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2$

Oxaminsäure-Amyläther (Oxamylan) $= C_7H_{13}O_6N = \left.\begin{matrix}NH_2(C_2O_4)\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$.

Diese Verbindungen bilden sich bei Einwirkung des Ammoniaks auf einige zusammengesetzte Aether,

$$\left.\begin{matrix}CO_2\\ (C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4 + NH_3 = \left.\begin{matrix}NH_2(CO_2)\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}O_2;$$

Kohlensäure-Aethyläther — Carbaminsäure-Aethyläther — Weingeist

u. s. w.

Beim Kochen mit Wasser oder mit Säuren und Alkalien zersetzen sie sich in einen Alkohol, in Ammoniak und eine Säure,

$$\left.\begin{matrix}NH_2(C_2O_4)\\ (C_2H_5)\end{matrix}\right\}O_2 + 4HO = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2O_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 + NH_3.$$

Oxaminsäure-Aethyläther — Weingeist — Oxalsäure.

§. 46. IV. **Durch Vertretung von zwei Aeq. H durch das Radical einer zweibasischen Säure und eines Aeq. H im Ammonium durch ein Alkoholradical, die Aetheraminsäuren.**

Phenylcarbaminsäure (Anthranilsäure) $= C_7H_7O_4N = \left.\begin{matrix}NH(C_6H_5)(CO_2)\\ H\end{matrix}\right\}O_2$

Methyloxaminsäure $= C_3H_5O_6N = \left.\begin{matrix}NH(CH_3)(C_2O_4)\\ H\end{matrix}\right\}O_2$

Aethyloxaminsäure $= C_4H_7O_6N = \left.\begin{matrix}NH(C_2H_5)(C_2O_4)\\ H\end{matrix}\right\}O_2$

Phenyloxaminsäure (Oxanilsäure) $= C_8H_7O_6N = \left.\begin{matrix}NH(C_6H_5)(C_2O_4)\\ H\end{matrix}\right\}O_2$

Phenylsuccinaminsäure (Succinanilsäure) $= C_{10}H_{11}O_6N = \left.\begin{matrix}NH(C_6H_5)(C_4H_4O_4)\\ H\end{matrix}\right\}O_2$

Phenylpyrotartraminsäure (Pyrotartranilsäure) $= C_{11}H_{13}O_6N = \left.\begin{matrix}NH(C_6H_5)(C_5H_6O_4)\\ H\end{matrix}\right\}O_2$

Phenylsuberaminsäure (Suberanilsäure) $= C_{14}H_{19}O_6N = \left.\begin{matrix}NH(C_6H_5)(C_8H_{12}O_4)\\ H\end{matrix}\right\}O_2$

Phenylcitraconaminsäure (Citraconanilsäure) $= C_{11}H_{11}O_6N = \left.\begin{matrix}NH(C_6H_5)(C_5H_5O_4)\\ H\end{matrix}\right\}O_2$

Phenylphtalaminsäure (Phtalanilsäure) $= C_{14}H_{11}O_6N = \left.\begin{matrix}NH(C_6H_5)(C_8H_5O_4)\\ H\end{matrix}\right\}O_2$

Phenylcamphoraminsäure (Camphoranilsäure) $= C_{16}H_{21}O_6N = \left.\begin{matrix}NH(C_6H_5)(C_{10}H_{14}O_4)\\ H\end{matrix}\right\}O_2$

u. s. w.

Die Aetheraminsäuren entstehen beim Erhitzen der sauren Methylamin-, Aethylamin- u. s. w. Salze,

$$\left.\begin{matrix}C_2O_4\\H(CH_6N)\end{matrix}\right\}O_4 - 2HO = \left.\begin{matrix}NH(CH_3)(C_2O_4)\\H\end{matrix}\right\}O_2;$$

Saures oxalsaures Methylamin — Methyloxaminsäure

die Phenylaminsäuren auch beim Erhitzen der trocknen Säuren mit Anilin zugleich mit den §. 40 erwähnten Verbindungen und beim Kochen der Anile (§. 38) mit verdünntem Ammoniak,

$$N\left\{\begin{matrix}C_5H_4O_4\\C_6H_5\end{matrix}\right. + 2HO = \left.\begin{matrix}NH(C_6H_5)(C_5H_4O_4)\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Citraconanil — Citraconanilsäure.

Sie bilden mit den Metallen Salze. Einige Phenylaminsäuren verlieren beim Erhitzen Wasser und bilden Anile; beim Erhitzen mit Alkalien und Säuren werden sie in Anilin und eine Säure verwandelt.

Wie die Anile verhalten sich die vom Typus $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$ abgeleiteten Verbindungen, welche das Radical einer zweibasischen und einer einbasischen Säure enthalten (§. 38); beim Kochen mit verdünntem Ammoniak nehmen sie Wasser auf und gehen in eine Aminsäure über,

$$N\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_4\\C_6H_5S_2O_4\end{matrix}\right. + 2HO = \left.\begin{matrix}NH(C_6H_5S_2O_4)(C_4H_4O_4)\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Succinylsulfophenylazotür — Succinylsulfophenylaminsäure.

Durch Vertretung von drei Aeq. H durch das Radical einer dreibasischen Säure und ein Aeq. H durch ein Alkoholradical im Ammonium entstehen die Aetheraminsäuren der dreibasischen Säuren

Phenylcitraminsäure (Citranilsäure) $= C_{12}H_{11}O_{10}N = \left.\begin{matrix}N(C_6H_5O_8)(C_6H_5)\\H\end{matrix}\right\}O_2.$

Physikalische Eigenschaften der organischen Verbindungen.

§. 47. 1. **Gasförmig** sind bei 0° nur wenige organische Verbindungen, und von diesen können die meisten durch Druck oder Wärmeentziehung flüssig oder fest werden.

2. **Tropfbarflüssig** bei 0° sind die meisten Alkohole, Aether, Aldehyde, Acetone, einbasischen Säuren, zusammengesetzten Aether, die vom Typus Salzsäure sich ableitenden Verbindungen, die Aminbasen, Kohlenwasserstoffe und flüchtige Oele, fette Oele u. s. w. Sehr viele können durch starke Temperaturerniedrigung fest und durch Temperaturerhöhung gasförmig erhalten werden. Im Allgemeinen gilt, dass sie um so leichter in Gasform übergehen (einen um so niedrigern Siedepunkt besitzen), je mehr Aeq. Wasserstoff und je weniger Aeq. Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff sie enthalten.

3. Fest bei 0° ist der grösste Theil der organischen Verbindungen (z. B. die Salze) und diese in der Regel krystallisirbar. Mehrere können sowohl krystallisirt als nicht krystallisirt (amorph) auftreten. Sehr viele gehen durch Temperaturerhöhung in den flüssigen und dann in den gasförmigen Aggregatzustand über.

§. 48. Das specifische Gewicht der flüssigen und festen organischen Verbindungen liegt zwischen 0,62 und 2,23.

Als Einheit nimmt man für das spec. Gewicht fester und flüssiger Stoffe das Gewicht eines gleichen Vol. Wasser, für Gase das Gewicht eines gleichen Vol. Luft an.

Das Vol. einer organischen Verbindung in Gasform ist nicht gleich der Summe der Vol. der darin enthaltenen Bestandtheile, es findet vielmehr Verdichtung in einem einfachen Verhältnisse statt und zwar stellt sich das Gesetz heraus: Dass aequivalente Mengen organischer Verbindungen gleiche Räume erfüllen, und dass der Raum, den ein Aeq. einer organischen Verbindung in Dampfform einnimmt, viermal so gross ist, als der durch ein Aeq. Sauerstoff erfüllte.

Die Dichtigkeit des Dampfes kann daher zur Controle für die Richtigkeit der für die Verbindung aufgestellten Formel dienen (§. 53).

Das spec. Gew. des Dampfes einer Substanz ist das Verhältniss zwischen dem Gew. eines bestimmten Vol. des Dampfes und demselben Vol. atmosphärischer Luft bei gleichem Druck und derselben Temperatur. —

Das Gewicht P (in Grammen) eines gewissen Vol. V (in Cubiccentimetern) atmosphärischer Luft lässt sich für jede Temperatur t und jeden Druck b nach folgender Formel berechnen:

$$P = 0{,}0012932 \cdot \frac{1}{1 + 0{,}00367\,t} \cdot \frac{b}{760} \cdot V.$$

Es handelt sich darum, das Gewicht P_1 eines bekannten Vol. V eines Dampfes bei der Temperatur t und dem Druck b zu ermitteln, um dieses mit dem Gewicht P der atmosphärischen Luft zu vergleichen.

Bei Bestimmungen der Dampfdichte ist zu berücksichtigen, dass das spec. Gew. des Dampfes bei vielen Flüssigkeiten nahe über dem Siedepunkt viel grösser ist, als in höherer Temperatur und erst bei 100 oder mehr Graden über den Siedepunkt constant wird. Z. B. das spec. Gew. des Dampfes der Essigsäure, die bei 120° siedet,

bei 125° — 140° — 160° — 190° — 219° — 230° — 250° — 280° — 300° — 338°
— 3,20 — 2,90 — 2,48 — 2,30 — 2,17 — 2,09 — 2,08 — 2,08 — 2,08 — 2,08

In diesem Falle muss das spec. Gew. bei den Temperaturen bestimmt werden, bei welchen es constant bleibt.

§. 49. Der Siedepunkt organischer Verbindungen steht im bestimmten Zusammenhange mit ihrer Zusammensetzung.

Aus zahlreichen Beobachtungen ist das Gesetz abgeleitet, dass in homologen Reihen eine Differenz um $\text{C}\,\text{H}_2$ oder n $(\text{C}\,\text{H}_2)$ in der Zusammensetzung der denselben Platz (auf die Typen bezogen) einnehmenden Radicale, eine Differenz um (etwa) 19° oder n19° im Siedepunkt entspricht.

$$\text{Methylalkohol} = \left.\begin{matrix}\text{Є}\,\text{H}_3\\ \text{H}\end{matrix}\right\}O_2 = 60^{\circ}$$

$$\text{Aethylalkohol} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\,\text{H}_5\\ \text{H}\end{matrix}\right\}O_2 = 78{,}^{\circ}5$$

$$\text{Propylalkohol} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_3\,\text{H}_7\\ \text{H}\end{matrix}\right\}O_2 = 96{,}^{\circ}4$$

$$\text{Butylalkohol} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_4\,\text{H}_9\\ \text{H}\end{matrix}\right\}O_2 = 109^{\circ}$$

$$\text{Amylalkohol} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_5\,\text{H}_{11}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}O_2 = 132^{\circ}$$

$$\text{Ameisensäure} = \left.\begin{matrix}\text{Є}\,\text{H}\,O_2\\ \text{H}\end{matrix}\right\}O_2 = 100^{\circ}$$

$$\text{Essigsäure} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\,\text{H}_3\,O_2\\ \text{H}\end{matrix}\right\}O_2 = 120^{\circ}$$

$$\text{Propionsäure} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_3\,\text{H}_5\,O_2\\ \text{H}\end{matrix}\right\}O_2 = 142^{\circ}$$

$$\text{Buttersäure} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_4\,\text{H}_7\,O_2\\ \text{H}\end{matrix}\right\}O_2 = 156^{\circ}$$

$$\text{Valeriansäure} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_5\,\text{H}_9\,O_2\\ \text{H}\end{matrix}\right\}O_2 = 175^{\circ}$$

$$\text{Capronsäure} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_6\,\text{H}_{11}\,O_2\\ \text{H}\end{matrix}\right\}O_2 = 198^{\circ}$$

$$\text{Ameisensäure-Methyläther} = \left.\begin{matrix}\text{Є}\,\text{H}\,O_2\\ \text{Є}\,\text{H}_3\end{matrix}\right\}O_2 = 36^{\circ}$$

$$\text{Essigsäure-Methyläther} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\,\text{H}_3\,O_2\\ \text{Є}\,\text{H}_3\end{matrix}\right\}O_2 = 55^{\circ}$$

$$\text{Buttersäure-Methyläther} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_4\,\text{H}_7\,O_2\\ \text{Є}\,\text{H}_3\end{matrix}\right\}O_2 = 93^{\circ}$$

$$\text{Valeriansäure-Methyläther} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_5\,\text{H}_9\,O_2\\ \text{Є}\,\text{H}_3\end{matrix}\right\}O_2 = 112^{\circ}$$

$$\text{Ameisensäure-Aethyläther} = \left.\begin{matrix}\text{Є}\,\text{H}\,O_2\\ \text{Є}_2\,\text{H}_5\end{matrix}\right\}O_2 = 55^{\circ}$$

$$\text{Essigsäure-Aethyläther} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2\,\text{H}_3\,O_2\\ \text{Є}_2\,\text{H}_5\end{matrix}\right\}O_2 = 74^{\circ}$$

$$\text{Propionsäure-Aethyläther} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_3\,\text{H}_5\,O_2\\ \text{Є}_2\,\text{H}_5\end{matrix}\right\}O_2 = 101^{\circ}$$

$$\text{Buttersäure-Aethyläther} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_4\,\text{H}_7\,O_2\\ \text{Є}_2\,\text{H}_5\end{matrix}\right\}O_2 = 119^{\circ}$$

$$\text{Valeriansäure-Aethyläther} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_5\,\text{H}_9\,O_2\\ \text{Є}_2\,\text{H}_5\end{matrix}\right\}O_2 = 131^{\circ}$$

u. s. w.

§. 50. Lässt man einen polarisirten Lichtstrahl durch gewisse Flüssigkeiten gehen, die man in Glasröhren zwischen beiden Spiegeln des Polarisationsapparats anbringt, so erscheint im Zerlegungsspiegel ein lebhaft gefärbtes Bild, dessen Farbe sich ändert, wenn dieser Spiegel gedreht wird. Je nachdem man ihn nach rechts oder links drehen muss, damit die Farben in der Ordnung roth — gelb — grün — blau — violett auf einander folgen, bezeichnet man die Flüssigkeit als die Polarisationsebene nach rechts oder links drehend.

§. 51. Die Krystalle einiger sehr ähnlicher organischer Substanzen sind nur verschieden durch die Lage gewisser hemiedrischer Flächen, indem sie bei den Krystallen der einen Substanz an der rechten, bei denen der andern an der linken Seite liegen, so dass die Form der einen das genaue Spiegelbild der andern ist. Die Lösungen dieser Krystalle zeigen in der Regel gegen polarisirtes Licht ein umgekehrtes Verhalten: die rechtshemiedrischen drehen die Polarisationsebene nach rechts, die linkshemiedrischen nach links. Auch die beim Erkalten der erwärmten Krystalle sich zeigende Electricität ist verschieden vertheilt: die positive Electricität stellt sich bei den einen auf der rechten, bei den andern auf der linken Seite ein.

Analyse organischer Substanzen.

§. 52. Prüfung auf Kohlenstoff und Wasserstoff und quantitative Bestimmung derselben. Die zu prüfende Substanz wird mit Kupferoxyd oder mit chromsaurem Bleioxyd gemischt und in einer Röhre zum Glühen erhitzt; die entweichenden Verbrennungsproducte leitet man in Kalkwasser, worin bei Anwesenheit von Kohlenstoff ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk entsteht. Bei Gegenwart von Wasserstoff sammelt sich im kälteren Theil der Röhre Wasser an. — Die quantitative Bestimmung wird auf gleiche Weise mit gewogenen Mengen der Substanz ausgeführt und das gebildete Wasser in mit Chlorcalcium und die Kohlensäure in mit Kalilauge gefüllten Apparaten von bekanntem Gewicht aufgefangen. Aus der Gewichtszunahme dieser Apparate nach Beendigung des Versuchs wird die Menge des Wasserstoffs und Kohlenstoffs berechnet.

Prüfung auf Stickstoff. Man glüht die Substanz mit Natronkalk; entwickelt sich Ammoniak, so war sie stickstoffhaltig. — Oder man erhitzt sie mit etwas Kalium in einem Probirröhrchen, behandelt die geglühte Masse mit Wasser, filtrirt und setzt zum Filtrat einige Tropfen Eisenoxyduloxydlösung. Wird der entstehende Niederschlag auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure blau (Berlinerblau), so enthielt die organische Substanz Stickstoff (vergl. Cyan.) Um den Stickstoff quantitativ zu bestimmen, sammelt man das aus einer gewognen Menge der Substanz durch Natronkalk gebildete Ammoniak in Salzsäure, fällt mit Platinchlorid Platinsalmiak, aus dessen Gewicht der Stickstoff berechnet wird. Oder eine gewogene Menge der Substanz wird mit Kupferoxyd verbrannt, die Verbrennungsproducte über glühendes metallisches Kupfer

geleitet, um alles Stickoxydgas zu zerstören und über Quecksilber aufgefangen. Nach Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge berechnet man aus dem zurückbleibenden Volumen des Stickgases das Gewicht desselben.

Prüfung auf Schwefel. Man glüht die organische Verbindung mit einer Mischung von reinem salpetersaurem und kohlensaurem Kali, löst die verpuffte Masse in Wasser, macht sie mit Salzsäure sauer und fügt Chlorbarium hinzu; ein entstehender weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryt zeigt Schwefel an. Ebenso verfährt man bei der Gewichtsbestimmung des Schwefels, indem gewogene Mengen der Substanz angewandt und der schwefelsaure Baryt gewogen wird.

Prüfung auf Phosphor. Man verfährt wie bei der Prüfung auf Schwefel, übersättigt aber die mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit mit Ammoniak und fügt schwefelsaure Magnesia hinzu; ein krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia zeigt die Anwesenheit des Phosphors in der organischen Substanz an. — Aus dem Gewichte dieses Niederschlags, der aus einer bekannten Menge der Substanz gewonnen ist, berechnet man den Phosphorgehalt.

Prüfung auf Chlor, Brom und Jod. Die organische Substanz wird mit reinem Kalk geglüht, dann die Masse in verdünnter Salpetersäure gelöst und die von etwa ausgeschiedener Kohle filtrirte Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Ist Chlor oder Brom oder Jod zugegen, so wird Chlor-, Brom- oder Jodsilber gefällt. Das Verfahren bei der Gewichtsbestimmung dieser Elemente ist dasselbe, nur wendet man gewogne Mengen der Substanz an und bestimmt das Gewicht der Silberniederschläge.

Sauerstoff wird in den organischen Verbindungen immer durch den Verlust bestimmt.

Prüfung auf die übrigen Grundstoffe. Zur Erkennung und quantitativen Bestimmung derselben dienen die aus der anorganischen Chemie bekannten Methoden, die man entweder direct auf die organische Verbindung oder nach Zerstörung des organischen Theils derselben anwenden kann.

§. 53. Ermittelung der chemischen Formel der organischen Verbindungen. Durch die Elementaranalyse erfährt man nur die procentische Zusammensetzung einer Verbindung, noch nicht die Anzahl der Aeq., welche von den Grundstoffen darin enthalten sind.

Um das Verhältniss zu bestimmen, in welchem die Aequivalente der Grundstoffe einer Verbindung zu einander stehen, dividirt man mit der Aequivalentzahl in die procentische Zahl jedes Grundstoffs. Z. B. die Verbrennung des Eisensäurehydrats mit Kupferoxyd hat für die procentische Zusammensetzung derselben ergeben

Kohlenstoff	=	40,00
Wasserstoff	=	6,67
Sauerstoff	=	53,33
		100,00.

Dividirt man mit der Aequivalentzahl, so erhält man

$$\text{für Kohlenstoff} = \frac{40,00}{12} = 3,333$$

$$\text{für Wasserstoff} = \frac{6,67}{1} = 6,67$$

$$\text{für Sauerstoff} = \frac{53,33}{8} = 6,66$$

woraus folgt, dass sich verhalten

$$C : H : O = 3,33 : 6,67 : 6,67 = 1 : 2 : 2.$$

Hätte man keinen andern Anhaltspunkt, als die Elementaranalyse, so müsste man der Essigsäure die Formel $C\,H_2\,O_2$ geben.

Es ist jedoch schon §. 48 angegeben, dass man zur Controle für die Zusammensetzung der ohne Zersetzung flüchtigen organischen Verbindungen das spec. Gewicht des Dampfes anwenden kann. Der Versuch hat dieses für die Essigsäure = 2,08 gegeben.

Berechnet man es für die angenommene Formel der Essigsäure $C\,H_2\,O_2$, so findet man

1 Aeq. Kohlenstoff	= 2 Vol. Dampf	= 2 × 0,8292	= 1,6584
2 Aeq. Wasserstoff	= 4 Vol. „	= 4 × 0,0692	= 0,2768
2 Aeq. Sauerstoff	= 2 Vol. „	= 2 × 1,1056	= 2,2112
1 Aeq. Essigsäure	= 4 Vol. Dampf	— — — —	4,1464

$$\text{1 Vol. Essigsäuredampf} = \frac{4,1464}{4} = 1,0366$$

Da durch den Versuch das spec. Gewicht des Essigsäuredampfes noch einmal so hoch gefunden ist, so muss die Anzahl der Aeq. der Grundstoffe in einem Aeq. Essigsäure auch noch einmal so gross sein, als angenommen wurde, und die Formel derselben muss also $C_2\,H_4\,O_4$ sein.

Für organische Verbindungen, die saure oder basische Eigenschaften besitzen, kann man das Aequivalent auch aus den Salzen bestimmen, welche sie mit Basen oder Säuren von bekanntem Aequivalentgewicht bilden. Z. B. das essigsaure Silberoxyd hinterlässt nach dem Glühen 64,67 pCt. Silber; mit 108 Gewichtstheilen (1 Aeq.) Silber müssen also 59 Gewichtstheile organischer Substanz verbunden sein; rechnet man zu diesen 59 noch 1 Aeq. Wasserstoff, welches im Silbersalz durch das Silber vertreten wurde $\left(\underset{\text{Essigsaures Silber}}{C_2\,H_3\,Ag\,O_4};\ \underset{\text{Essigsäure}}{C_2\,H_4\,O_4}\right)$ so erhält man für das Aequivalent der Essigsäure 60, was vollkommen mit der aus der Dampfdichte berechneten Formel stimmt, denn

$$\begin{aligned} C_2 &= 2 \times 12 = 24 \\ H_4 &= 4 \times 1 = 4 \\ O_4 &= 4 \times 8 = 32 \\ \hline & \qquad\quad 60. \end{aligned}$$

Es ist in diesem Falle vorausgesetzt, dass im Silbersalze nur ein Aeq. Silber enthalten, die untersuchte Säure also einbasisch ist. Um jedoch mit Sicherheit die rationelle Formel einer Verbindung aufzustellen, hat man die Eigenschaften derselben mit den schon früher angegebenen für die ein-

zelnen Gruppen characteristischen zu vergleichen; oder man sucht sie durch Einwirkung verschiedener Reagentien in Verbindungen von bekannter Formel, zu denen sie in nachweisarer Beziehung stehen, zu zerlegen u. s. w.

§. 54. **Isomerie.** Organische Stoffe, welche bei verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften gleiche Zusammensetzung besitzen, nennt man **isomer.**

Oft leiten sich isomere Verbindungen nicht von demselben Typus ab, und dadurch erklärt sich ihre Verschiedenheit,

$$\left.\begin{matrix}C_7H_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}C_7H_2O_4\\H\end{matrix}\right\};$$

Benzoesäure — Salicylaldehyd

oder sie leiten sich von demselben Typus ab, enthalten aber verschiedene Radicale,

$$\left.\begin{matrix}C_3H_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 \quad + \quad \left.\begin{matrix}C\,H\,O_2\\C_2H_2\end{matrix}\right\}O_2 \quad + \quad \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C\,H_3\end{matrix}\right\}O_2.$$

Propionsäure — Ameisensäure-Aethyläther — Essigsäure-Methyläther.

Bei einigen Verbindungen lässt sich jedoch auf diese Weise die Isomerie nicht erklären.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 \quad \text{u.} \quad \left.\begin{matrix}C_5H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 \quad \text{u.} \quad \left.\begin{matrix}C_2H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$$

Citraconsäure — Itaconsäure — Mesaconsäure.

In vielen Fällen ist die Zahl der Aequivalente in der einen Verbindung ein Vielfaches von der Zahl der Aequivalente in der isomeren, oder die Formeln lassen sich durch Multiplication mit einer ganzen Zahl von einer einfachen Formel ableiten. Derartige Verbindungen nennt man **polymer.**

$$C_2H_4O_2 \quad \text{u.} \quad C_4H_8O_4 = 2\,(C_2H_4O_2)$$

Acetylaldehyd — Essigäther.

$$\begin{aligned}\text{Elayl} &= C_2H_4 = 2\,(C\,H_2)\\ \text{Tritylen} &= C_3H_6 = 3\,(C\,H_2)\\ \text{Tetrylen} &= C_4H_8 = 4\,(C\,H_2)\\ \text{Amylen} &= C_5H_{10} = 5\,(C\,H_2)\end{aligned}$$

u. s. w.

Zersetzungen und Umwandlungen organischer Verbindungen.

§. 55. **Einwirkung des Sauerstoffgases.** Bei gewöhnlicher Temperatur nehmen nur wenige Stoffe Sauerstoff auf: Es gehören hieher einige vom Typus Wasserstoff sich ableitende Verbindungen, z. B. Zinkmethyl, Zinkäthyl (§. 11); Methylkakodyl, Aethylkakodyl, Selenäthyl, Telluräthyl (§. 13) u. s. w.; die Aldehyde (§. 14), welche durch Sauerstoffaufnahme in Säuren übergehen; ferner Indigweiss, das sich an der Luft in Indigblau verwandelt u. s. w.

Durch Gegenwart andrer Stoffe wird die Sauerstoffabsorption häufig begünstigt; z. B. Platinschwamm oder Platinschwarz vermitteln die Oxydation von Alkoholen an der Luft; Holzgeist wird in Ameisensäure, Weingeist in Aldehyd und Essigsäure übergeführt; alkalische Lösungen von Gallussäure und Pyrogallussäure absorbiren mit der grössten Begierde Sauerstoff u. s. w.

§. 56. **Einwirkung des Chlors, Broms und Jods.** Sie vereinigen sich mit vielen Verbindungen direct: Kakodyl, Selenäthyl u. s. w. werden in Chlorüre, Bromüre und Jodüre verwandelt. — Die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ (Elayl, Tritylen- §. 10) das Benzin, Naphtalin u. s. w. vereinigen sich mit dem Chlor.

In den meisten Fällen wirken diese Grundstoffe jedoch substituirend auf die organischen Verbindungen, indem Wasserstoff, um Salzsäure zu bilden, entzogen und durch eine äquivalente Menge Chlor ersetzt wird. In dieser Weise zeigt das Chlor die stärkste Neigung, den Wasserstoff zu substituiren, schwächer ist sie schon beim Brom und noch weniger findet sie sich beim Jod ausgesprochen; erhöht wird sie durch directes Sonnenlicht und durch Temperaturerhöhung.

Je grösser die Zahl der durch Chlor, Brom oder Jod substituirten Aeq. Wasserstoff wird, desto schwieriger erfolgt die Einwirkung, und nur in wenigen Fällen lässt sich aller Wasserstoff durch Chlor ersetzen. —

Bei Gegenwart von Wasser oder Alkalien wirken Chlor u. s. w. oft nicht substituirend, sondern nur oxydirend, indem sich der Wasserstoff des Wassers mit dem Chlor zu Salzsäure vereinigt und der Sauerstoff desselben auf die organische Verbindung wirkt. Bittermandelöl wird durch trocknes Chlor in Benzoylchlorür, durch wässriges Chlor in Benzoesäure verwandelt. Chlor im Entstehungsmomente wirkt oft zugleich oxydirend und substituirend. Stärke mit einer Chlormischung erhitzt liefert Chloral $= \left.\begin{matrix} C_2 Cl_3 O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$.

§. 57. **Einwirkung der Salpetersäure.** Auf einige organische Körper wirkt sie wie auf die anorganischen, nur oxydirend unter Entwickelung rother Dämpfe: Aldehyde werden in Säuren übergeführt, Alkohole gehen gleichfalls unter Bildung von Wasser in Säuren über, Zimmtsäure verwandelt sich in Benzoesäure, Kohlensäure und Wasser; die kohlenstoffreicheren Glieder der Reihe der fetten Säuren gehen in kohlenstoffärmere Glieder derselben Reihe und in zweibasische Säuren, Bernsteinsäure, Oxalsäure u. a. über u. s. w. — In dieser Weise wirkt Salpetersäure häufig dann, wenn man sie in höherer Temperatur mit den organischen Körpern zusammenbringt.

Lässt man dagegen concentrirte Salpetersäure in niedriger Temperatur auf gewisse organische Verbindungen einwirken, so bemerkt man keine Entwickelung von rothen Dämpfen. Ein Aeq. Salpetersäure nimmt dann aus der organischen Verbindung nur ein Aeq. Wasserstoff und oxydirt es zu Wasser; die dadurch entstandene Untersalpetersäure (NO_4) tritt für das ausgetretene Aeq. Wasserstoff in die Verbindung ein,

$$\left.\begin{matrix} C_7 H_2 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} + N H O_6 = \left.\begin{matrix} C_7 H_4 (N O_4) O_2 \\ H \end{matrix}\right\} + 2 H O.$$

Bitter-mandelöl — Salpetersäure-hydrat — Nitrobitter-mandelöl.

Diese Substitutionsproducte werden Nitroverbindungen genannt.

Die Substitution durch Untersalpetersäure beschränkt sich nicht auf ein Aeq. Wasserstoff, man kennt Verbindungen, in welche sogar sechs Aeq. NO_4 (Nitromannit) eingetreten sind; diese an Untersalpetersäure reicheren Verbindungen werden am leichtesten bei Anwendung eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure erhalten.

Die Nitroverbindungen sind häufig gelb gefärbt und verpuffen beim Erhitzen. (Verhalten gegen Schwefelwasserstoff siehe §. 66).

§. 58. Einwirkung der salpetrigen Säure. Bemerkenswerth ist das Verhalten dieser Säure gegen Verbindungen, die sich vom Typus Ammoniak oder Ammoniumoxydhydrat ableiten, diese werden in vielen Fällen unter Abscheidung des Säureradicals als Säure oder des Alkoholradicals als Alkohol (oder Salpetrigsäureäthers) zersetzt;

$$N_2\begin{cases}\text{Є}_4\text{Ħ}_4O_4\\ \text{Ħ}_2\\ \text{Ħ}_2\end{cases} + 2NO_3 = \left.\begin{matrix}\text{Є}_4\text{Ħ}_4O_4\\ \text{Ħ}_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2\text{Ħ}O + 4N;$$

Succinamid Bernsteinsäure.

$$2\left(N\begin{cases}\text{Є}_6\text{Ħ}_5\\ \text{Ħ}\\ \text{Ħ}\end{cases}\right) + 2NO_3 = 2\left(\left.\begin{matrix}\text{Є}_6\text{Ħ}_5\\ \text{Ħ}\end{matrix}\right\}O_2\right) + 2\text{Ħ}O + 4N$$

Anilin Phenylalkohol.

Chlor scheint auf die kalische Lösung dieser Verbindungen denselben Einfluss auszuüben;

$$2(\text{Є}_9\text{Ħ}_9NO_6) + 2NO_3 = 2(\text{Є}_9\text{Ħ}_8O_8) + 4N + 2\text{Ħ}O.$$

Hippursäure Benzoglycolsäure.

$$2(\text{Є}_9\text{Ħ}_9NO_6) + 6\text{Ħ}O + 6Cl = 2(\text{Є}_9\text{Ħ}_8O_8) + 6\text{Ħ}Cl + 2N + 2\text{Ħ}O.$$

Hippursäure Benzoglycolsäure.

§. 59. Einwirkung der Chromsäure. Die trockne Säure wirkt auf viele organische Stoffe so heftig oxydirend, dass diese sich entzünden. (Holzgeist, Weingeist.) Schwächer wirkt eine wässrige Lösung derselben, statt welcher ein Gemisch von chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure angewandt werden kann. Man benutzt diese Mischungen sehr oft zu Oxydationen auf nassem Wege: Zucker, Stärke u. s. w. liefern Ameisensäure, die Alkohole liefern Aldehyde und Säuren, die Proteïnsubstanzen ebenfalls Aldehyde und Säuren u. s. w.

§. 60. Einwirkung der Oxyde schwerer Metalle. Ihre Wirkung ist der der Chromsäure ähnlich. Die Oxyde der edlen Metalle und die Hyperoxyde treten Sauerstoff an die organischen Verbindungen ab und werden zu Metallen oder niedrigern Oxydationsstufen reducirt.

Werden die Substanzen trocken zusammengebracht, so findet zuweilen Feuererscheinung statt (Weinsäure und Bleisuperoxyd). Durch Gegenwart verdünnter Säuren wird die Einwirkung der Hyperoxyde begünstigt. Ein Gemisch von Braunstein und verdünnter Schwefelsäure kann man fast immer statt des chromsauren Kali's mit verdünnter Schwefelsäure anwenden.

§. 61. Einwirkung der Schwefelsäure. Im Allgemeinen macht die concentrirte Säure (oder Schwefelsäureanhydrid) ihre Verwandtschaft zum Wasser geltend und entzieht den organischen Substanzen Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss, in welchem sie Wasser bilden; die organische Verbindung wird dabei häufig schwarz gefärbt. In der Wärme pflegt die Schwefelsäure auf den Kohlenstoff der organischen Verbindung einzuwirken, indem schweflige Säure, Kohlenoxyd und Kohlensäure entstehen. In einigen Fällen lässt sich die Zersetzung durch eine einfache Formel ausdrücken, z. B.

$$\text{ЄĦ}_2O_4 = 2\text{Ħ}O + \text{Є}O_2; \quad \text{Є}_2\text{Ħ}_2O_8 = \text{Є}O_2 + \text{Є}O_4 + 2\text{Ħ}O;$$

Ameisensäure Kohlenoxyd Oxalsäure Kohlenoxyd Kohlensäure

$$+ \text{Є}_2\text{Ħ}_6O_2 = \text{Є}_2\text{Ħ}_4 + 2\text{Ħ}O;$$

Alkohol Elayl,

in andern ist dieses noch nicht möglich, z. B. Entstehung der Ameisensäure und Essigsäure aus Stärke, des Furfurols aus Kleie u. s. w.

Mit vielen Alkoholen, Säuren und Kohlenwasserstoffen bildet die concentrirte Schwefelsäure Säuren: Aethylschwefelsäure, Sulfophenylsäure, Sulfoessigsäure, Sulfobenzoesäure u. s. w.

Die verdünnte Schwefelsäure bewirkt in vielen Fällen Spaltung organischer Verbindungen, wobei sie bald mit einem durch diese Spaltung entstandenen Stoff sich vereinigt — beim Kochen mit Amiden zerlegt sie dieselben in die Säure und in Ammoniak, — bald keine Verbindung damit eingeht — Benzoylycolsäure wird in Benzoesäure und Glycolsäure zerlegt. —

An diesen Zersetzungen nehmen immer die Elemente des Wassers mit Theil.

Es sind auch Beispiele bekannt, dass die verdünnte Schwefelsäure nur die Abscheidung oder Aufnahme der Elemente des Wassers bewirkt, ohne dass Spaltung eintritt:

$$\underset{\text{Stärke}}{C_6 H_{10} O_{10}} + 2 H O = \underset{\text{Traubenzucker}}{C_6 H_{12} O_{12}};$$

$$\underset{\text{Cholalsäure}}{C_{24} H_{40} O_{10}} - 4 H O = \underset{\text{Dyslysin.}}{C_{24} H_{36} O_6}.$$

§. 62. Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids. Es besitzt noch stärkere Verwandtschaft zum Wasser, als die Schwefelsäure, ohne wie letztere so leicht zerstörend auf die organischen Stoffe zu wirken und Schwärzung, Entwickelung von Kohlenoxyd, Kohlensäure u. s. w. zu veranlassen. Zweibasische Säuren gehen beim Erhitzen damit in Anhydride über — Bernsteinsäure in Bernsteinsäureanhydrid; — Alkohole in Kohlenwasserstoffe — Weingeist in Elayl; — Ammoniaksalze in Nitrile — Essigsaures Ammoniak in Acetonitril; — Campher, $C_{10} H_{16} O_2$, in Camphen, $C_{10} H_{14}$ u. s. w.

§. 63. Einwirkung des Phosphorchlorids. In der Regel giebt es zwei Aeq. Cl ab und nimmt aus der organischen Verbindung zwei Aeq. Sauerstoff auf, dadurch in Phosphoroxychlorid $P Cl_3 O_2$ übergehend. Mit den Alkoholen bildet es das Chlorür des Alkoholradicals.

$$\underset{\text{Amylalkohol}}{\left.\begin{matrix} C_5 H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} O_2} + P Cl_5 = \underset{\text{Chloramyl}}{\left.\begin{matrix} C_5 H_{11} \\ Cl \end{matrix}\right\}} + P Cl_3 O_2 + H Cl;$$

mit den einbasischen Säuren bildet es das Chlorür des Säureradicals,

$$\underset{\text{Benzoesäure}}{\left.\begin{matrix} C_7 H_5 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2} + P Cl_5 = \underset{\text{Benzoylchlorür}}{\left.\begin{matrix} C_7 H_5 O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}} + P Cl_3 O_2 + H Cl;$$

mit den zweibasischen Säuren bildet es Anhydride,

$$\underset{\text{Bernsteinsäure}}{\left.\begin{matrix} C_4 H_4 O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4} + P Cl_5 = \underset{\text{Bernsteinsäure-anhydrid}}{C_4 H_4 O_4 \} O_2} + P Cl_3 O_2 + 2 H Cl;$$

mit den Anhydriden bildet es Chlorüre,

$$\underset{\text{Bernsteinsäure-anhydrid}}{C_4 H_4 O_4 \} O_2} + P Cl_5 = \underset{\text{Succinylchlorür}}{\left.\begin{matrix} C_4 H_4 O_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}} + P Cl_3 O_2;$$

u. s. w.

Der fünffach Schwefelphosphor tauscht seinen Schwefel gegen den Sauerstoff organischer Verbindungen aus,

$$5\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2\right) + 2\,PS_5 = 5\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} S_2\right) + 2\,PO_5;$$

5 Aeq. Essigsäure — 5 Aeq. Thiacetsäure

$$5\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ C_2H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2\right) + 2\,PS_5 = 5\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ C_2H_3O_2 \end{matrix}\right\} S_2\right) + 2\,PO_5.$$

5 Aeq. Essigsäureanhydrid — 5 Aeq. Thiacetsäureanhydrid.

§. 64. **Einwirkung des Phosphoroxychlorids und des Phosphorchlorürs.** Das Verhalten dieser Verbindungen gegen die Salze organischer Säuren ist besonders bemerkenswerth; mit drei Aeq. des Salzes bilden sie ein Chlorür des Säureradicals und ein phosphorsaures oder phosphorigsaures Salz,

$$3\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ K \end{matrix}\right\} O_2\right) + P\,Cl_3O_2 = 3\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + P\,K_3O_8;$$

3 Aeq. essigsaures Kali — 3 Aeq. Acetylchlorür — Phosphorsaures Kali

$$3\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ K \end{matrix}\right\} O_2\right) + P\,Cl_3 = 3\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + P\,K_3O_6.$$

3 Aeq. essigsaures Kali — 3 Aeq. Acetylchlorür — Phosphorigsaures Kali.

mit 6 Aeq. des Salzes ein Anhydrid, ein phosphorsaures oder phosphorigsaures Salz und ein Chlormetall,

$$6\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ K \end{matrix}\right\} O_2\right) + P\,Cl_3O_2 = 3\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ C_2H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2\right) + P\,K_3O_8 + 3\,KaCl.$$

6 Aeq. essigsaures Kali — 3 Aeq. Essigsäureanhydrid.

§. 65. **Einwirkung verschiedener Chloride.** **Chlorzink** erzeugt durch Wasserentziehung, aus vielen Alkoholen Kohlenwasserstoffe — aus Weingeist Elayl. —

Antimonchlorid tritt an einige organische Verbindungen 2 Aeq. Cl ab und wird in Antimonchlorür verwandelt,

$$C\,O_2 + Sb\,Cl_5 = \left.\begin{matrix} C\,O_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} + Sb\,Cl_3.$$

Kohlenoxyd — Carbonylchlorür.

Antimonchlorür und **Arsenchlorür** gehen zuweilen in antimonige Säure und arsenige Säure über, indem der organischen Verbindung Sauerstoff entzogen und Chlor von derselben aufgenommen wird; Weingeist und Antimonchlorür bilden Aethylchlorür, Wasser und antimonige Säure.

§. 66. **Einwirkung des Schwefelwasserstoffs.** An einige organische Verbindungen tritt er den Wasserstoff ab unter Fällung des Schwefels,

$$C_6H_4O_4 + 2\,HS = C_6H_6O_4 + 2\,S;$$

Chinon — Hydrochinon

oder der Schwefel substituirt den Sauerstoff,

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} + 2\,HS = \left.\begin{matrix} C_2H_3S_2 \\ H \end{matrix}\right\} + 2\,HO;$$

Acetylaldehyd — Sulfacetylaldehyd

oder er zerlegt die Verbindung unter Bildung schwefelhaltiger Producte,

$$\underset{\text{Hydrobenzamid}}{C_{21}H_{18}N_2} + 6HS = 3\underset{\text{Sulfobittermandelöl.}}{C_7H_6S_2} + 2NH_3.$$

In den Nitroverbindungen führt er unter Abscheidung des Schwefels die Untersalpetersäure (NO_4) in Amid (NH_2) über,

$$\underset{\text{Nitrobenzin}}{C_6H_5(NO_4)} + 6HS = \underset{\text{Anilin.}}{N\begin{cases}C_6H_5\\H\\H\end{cases}} + 4HO + 2S.$$

Die alkalischen Sulfhydrate in alkoholischer Lösung bewirken am leichtesten diese Reaction des Schwefelwasserstoffs.

§. 67. **Einwirkung der Alkalien.** Sie bewirken in sehr vielen Fällen die Bildung von Säuren aus neutralen organischen Verbindungen. Zuweilen wird hiebei nur Wasser aufgenommen,

$$\underset{\text{Isatin}}{C_8H_5NO_4} + 2HO = \underset{\text{Isatinsäure.}}{C_8H_7NO_6};$$

die Anhydride verwandeln sich in Säuren; oder es tritt noch Sauerstoff aus der Luft hinzu, weingeistige Kalilösung enthält nach einiger Zeit Ameisensäure und Essigsäure; Kalihydrat oder Natronkalk in höherer Temperatur erzeugen sehr oft unter Entwickelung von Wasserstoff Säuren, Alkohole und Aldehyde gehen in Säuren über.

Oft findet unter Mitwirkung der Elemente des Wassers Spaltung organischer Verbindungen durch wässerige oder besser weingeistige Lösungen der Alkalien statt. Die zusammengesetzten Aether zerlegen sich in den Alkohol und die Säure; die vom Typus Salzsäure sich ableitenden Verbindungen bilden Chlor-, Brom- und Jodkalium, unter Abscheidung eines Alkohols oder einer Säure. Die meisten amidartigen Verbindungen werden von Kali unter Entwickelung von Ammoniak oder einer anderen Base und Bildung eines Alkalisalzes zerlegt. Die Aldehyde $C_n H_{2n} O_2$ bilden mit weingeistigem Kali eine Säure $C_n H_{2n} O_4$ und indifferente Verbindungen; Bittermandelöl und Cuminol zerfallen damit in Benzoesäure und Benzalkohol und in Cuminsäure und Cuminalkohol.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat oder Natronkalk zerfallen viele Säuren in Oxalsäure und Essigsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure u. s. w.; viele indifferente Stoffe entwickeln Wasserstoff und lassen einen vorzüglich aus oxalsaurem Kali bestehenden Rückstand, Zucker, Stärke, Cellulose u. s. w.; mehrere einbasische Säuren bilden Kohlensäure und Acetone, Aldehyde und Kohlenwasserstoffe, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure u. s. w.; oder Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe (Benzoesäure, Cuminsäure). Alle stickstoffhaltigen Verbindungen, die den Stickstoff nicht in Form von Salpetersäure oder Untersalpetersäure enthalten, entwickeln beim Glühen mit Natronkalk allen Stickstoff als Ammoniak, oder seltener in Form sauerstofffreier Basen (Anilin, Chinolin).

§. 68. **Einwirkung des Ammoniaks.** Mit den Säuren vereinigt es sich zu den Ammoniumoxydsalzen; mit den Anhydriden der einbasischen Säuren bildet es ein Amid und ein Ammoniumoxydsalz, mit den Anhydriden der zweibasischen Säuren das Ammoniumoxydsalz einer Aminsäure; mit den Chlorüren der Säureradicale bildet es Salmiak und

ein Amid; mit den vom Typus Salzsäure sich ableitenden Verbindungen der Alkoholradicale Aminbasen; die zusammengesetzten Aether zerlegt es unter Bildung eines Alkohols und eines Amids; mit den Aldehyden $Є_n H_{2n} O_2$ vereinigt es sich zu Aldehydammoniak, mit andern Aldehyden unter Abscheidung von Sauerstoff als Wasser zu den Hydramiden u. s. w.

§. 69. **Einwirkung der Alkalimetalle.** Mit sauerstoffreichen organischen Verbindungen erhitzt, nehmen sie häufig den Sauerstoff desselben unter Feuerentwickelung auf. — Aus andern Verbindungen entwickeln sie nur Wasserstoff und bilden damit Verbindungen;

$$\left.\begin{matrix} Є_2 H_3 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + K = \left.\begin{matrix} Є_2 H_3 O_2 \\ K \end{matrix}\right\} O_2 + H;$$

Essigsäure — Essigsaures Kali

$$\left.\begin{matrix} Є_2 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + K = \left.\begin{matrix} Є_2 H_5 \\ K \end{matrix}\right\} O_2 + H, \quad \left.\begin{matrix} Є_{10} H_{11} O_2 \\ H \end{matrix}\right\} + K = \left.\begin{matrix} Є_{10} H_{11} O_2 \\ K \end{matrix}\right\} + H.$$

Weingeist — Kaliumalkoholat — Cuminol — Cuminolkalium.

Beim Erhitzen mit stickstoffhaltigen Verbindungen entsteht Cyankalium.

Ein Amalgam der Alkalimetalle bewirkt nicht selten die Substitution des Chlors, Broms u. s. w. durch Wasserstoff.

Die Salze der Chloressigsäure, des Chloranilins, des Bromanilins u. s. w. werden in wässriger Lösung durch Kaliumamalgam in essigsaure Salze und Anilinsalze unter Bildung von Chlorkalium und Bromkalium verwandelt.

§. 70. **Einwirkung des Wassers.** Bei der grössten Zahl der Metamorphosen organischer Verbindungen durch Einwirkung anderer Stoffe spielt das Wasser eine Rolle, indem es theils nur als Lösungsmittel auftritt, theils aber auch seine Elemente an den Zersetzungen Antheil haben. — Wasser für sich bewirkt ebenfalls die Umwandlung einiger organischer Verbindungen: Bei längerer Berührung mit Wasser gehen die Anhydride in Säuren über, zusammengesetzte Aether zerlegen sich in Säuren und Alkohole, Amide verwandeln sich in Ammoniaksalze u. s. w. Siedhitze begünstigt diese Reactionen und noch leichter gehen sie vor sich in hermetisch verschlossenen Gefässen bei einer Temperatur über 100°; in so hoher Temperatur wirkt das Wasser auch auf Stoffe, die es bei gewöhnlicher Temperatur unverändert lässt: Rohrzucker wird in Traubenzucker, Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak verwandelt u. s. w.

§. 71. **Einwirkung der Hitze.** In höherer Temperatur ist die Affinität der Elemente oft eine ganz andere, als bei gewöhnlicher Temperatur, durch die Wärme findet daher Zerlegung sehr vieler Verbindungen statt.

Auf viele organische Stoffe übt der Wärmegrad, bei welchem sie in Dampfform übergehen, noch keinen zersetzenden Einfluss aus, sie lassen sich deshalb ohne Zersetzung destilliren. Liegt der Siedepunkt der Temperatur, bei welcher Zersetzung eintritt, sehr nahe, so ist die Verbindung häufig nur unzersetzt destillirbar bei Anwendung kleiner Mengen oder mit Platindraht, welcher die Dampfbildung begünstigt, in Berührung; dasselbe Resultat kann erreicht werden, wenn man die Destillation in einem Luftstrom oder im luftverdünnten Raume ausführt. —

Leitet man die unverändert destillirbaren Stoffe in Dampfform durch glühende Röhren, so werden sie zersetzt.

Zuweilen erleiden die organischen Verbindungen durch die Hitze eine nicht tief eingreifende Zersetzung: Zweibasische Säuren zerlegen sich in Wasser und Anhydride (Bernsteinsäure); Ammoniaksalze in Wasser und Amide (oxalsaures Ammoniak) oder in Wasser und Nitrile (benzoesaures Ammoniak); Amide zweibasischer Säuren in Ammoniak und Imide (Succinamid); Tetraäthylammoniumoxydhydrat und ähnliche Basen in eine Aminbase, einen Kohlenwasserstoff und Wasser; Aepfelsäure in Wasser, Fumarsäure und Maleinsäure; Gallussäure in Kohlensäure und Pyrogallussäure; Comensäure in Kohlensäure und Pyromeconsäure u. s. w.

In andern Fällen treten zahlreiche gasförmige, flüssige und feste Destillationsproducte auf und es bleibt ein kohliger Rückstand. Bei langsamer Erhitzung bilden sich andere Producte, als bei rascher, und die zuerst übergehenden sind verschieden von den sich zuletzt entwickelnden.

Zu Anfang verflüchtigen sich sauerstoffreichere Verbindungen, später sauerstoffärmere und sauerstofffreie. Stickstoff bildet basische Verbindungen. Chlor, Brom, Jod und Schwefel gehen meistens als Wasserstoffverbindungen fort.

Die gasförmigen Producte bestehen aus Wasserstoffgas, Stickgas, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Sumpfgas, Elayl und homologe Kohlenwasserstoffe und andere Verbindungen.

Die flüssigen und festen Producte sind Wasser, Essigsäure, Holzgeist, Aceton, Metaceton, Aldehyd, Blausäure, Phenylalkohol, Benzin und homologe Kohlenwasserstoffe, Ammoniak, Methylamin, Trimethylamin, Amylamin, die Basen der Anilinreihe, der Picolinreihe, die Pyrrolbasen, sogenannte Brandöle und Brandharze, Theer, Naphtalin, Paraffin u. s. w.

Bei trockner Destillation stickstoffhaltiger Stoffe enthält die zurückbleibende Kohle noch Stickstoff.

§. 72. Verwesung, Fäulniss. Eigenthümliche Zersetzungen, welche organische Stoffe schon bei mittlerer Temperatur erleiden, wenn Luft und Wasser zugegen sind, bezeichnet man mit diesen Namen.

Verwesung ist eine bei Zutritt von Luft und Wasser erfolgende langsame Verbrennung, die immer von Wärme und zuweilen von Lichtentwickelung begleitet wird: Kohlenstoff und Wasserstoff verbrennen zu Kohlensäure und Wasser, der Stickstoff entwickelt sich als Gas oder vereinigt sich mit Wasserstoff der Verbindung zu Ammoniak, oder verwandelt sich in Salpetersäure.

Fäulniss nennt man die Umsetzung der Elemente stickstoffhaltiger organischer Stoffe zu neuen einfacheren Verbindungen, die in der Regel mit üblem Geruch verknüpft ist. Ohne Gegenwart des Wassers kann keine Fäulniss stattfinden, dagegen ist der Zutritt der Luft häufig nur zur Einleitung derselben nothwendig; in einigen Fällen wird Sauerstoff aufgenommen und der Fäulnissprocess von einem Verwesungsprocess begleitet.

Am geeignetsten zur Fäulniss sind mehrere stickstoffreiche Verbindungen, Proteïnstoffe und Leimstoffe, andere erleiden nicht für sich in Berührung mit Luft und Wasser diese Umsetzung, Harnstoff. In vielen faulenden Stoffen entwickeln sich Pilze und Infusorien.

§. 73. Gährung. Einige organische Verbindungen sind für sich in Berührung mit Wasser und Luft unveränderlich, erleiden aber eine der Verwesung oder Fäulniss ähnliche Zersetzung, wenn sie mit faulenden Substanzen zusammengebracht werden. Man nennt sie gährungsfähige Stoffe und in Beziehung auf dieselben die faulenden Stoffe Fermente. Derselbe gährungsfähige Stoff kann bei verschiedenen Wärmegraden, oder mit verschiedenen Fermenten in Berührung, verschiedene Gährungsproducte liefern.

Zucker mit Hefe in Berührung, bildet Kohlensäure und Weingeist, mit faulendem Käse bei 20°—30° Milchsäure, diese mit demselben Fermente unter 20° Mannit und Propionsäure, bei 30°—40° Buttersäure. Harnstoff zerfällt mit Fermenten in Kohlensäure und Ammoniak.

§. 74. Verwesung, Fäulniss und Gährung können verhindert werden durch Abhaltung der Luft, die bereits begonnene Umsetzung wird aber meistens nicht mehr unterbrochen; durch vollkommene Abwesenheit des Wassers; durch niedrige Temperatur oder Siedhitze; bei Frostkälte findet keine Umsetzung statt, sie beginnt aber oft schon einige Grade über 0 und verläuft in der Regel am schnellsten zwischen 20° und 40°; durch Siedhitze wird die einmal begonnene Gährung vollständig unterbrochen, tritt jedoch bei geeigneter Temperatur und Luftzutritt nach einiger Zeit wieder ein; durch fäulnisswidrige (antiseptische) Mittel; hieher gehören Weingeist, starke Mineralsäuren, schweflige Säure, arsenige Säure, Chlor, Alaun, chromsaures Kali, Sublimat und andere Metallsalze, Gerbstoff, Kreosot u. s. w.

Die Conservirung organischer Stoffe gründet sich auf den angeführten Thatsachen: Zur Entfernung des Wassers trocknet man sie in höherer Temperatur, oder entzieht dasselbe durch Salz, Zucker (Speisen werden eingesalzen oder mit Zucker eingekocht) u. s. w.; durch das Räuchern wird nicht nur Entfernung des Wassers, sondern zugleich die Durchdringung der organischen Verbindungen mit Kreosot und andern antiseptisch wirkenden Stoffen erreicht.

Man setzt die zu conservirenden Substanzen einige Zeit der Siedhitze in passenden Gefässen aus und verschliesst diese dann luftdicht (Appert'sche Methode zur Conservirung der Speisen). — Man bewahrt sie unter Weingeist auf oder tränkt sie mit Lösungen von Sublimat arseniger Säure, chromsaurem Kali, Chlorzink u. s. w. (Aufbewahrung anatomischer Präparate; Haltbarmachung des Holzes.)

Gährungstheorien vergl. Weingährung.

§. 75. Verwandlungen organischer Stoffe durch Electrolyse. Soweit die Erfahrungen über Einwirkung des galvanischen Stroms reichen, besteht dieselbe theils in einer Oxydation am + Pol, theils in einer Reduetton am — Pol. —

Werden einige Salze der Säurereihe $Є_n H_{2n} O_4$ in wässriger Lösung durch den galvanischen Strom zersetzt, so wird am + Pol die Säure zugleich mit Sauerstoff, von der Zerlegung des Wassers herrührend, in Freiheit gesetzt und durch diesen in der Art oxydirt, dass sie in Kohlensäure und ein sogenanntes Alkoholradical (Methyl, Aethyl u. s. w.) zerfällt.

Absoluter Alkohol, durch Kalium leitend gemacht, entwickelt am — Pol Wasserstoff, am + Pol wird Aldehyd gebildet.

Trichloressigsäure und Chlorsubstitutionsproducte der methylschwefligen Säure tauschen am — Pol das Chlor gegen Wasserstoff aus, und werden unter Salzsäurebildung in Essigsäure und methylschweflige Säure übergeführt.

§. 76. **Einwirkung des Lichts auf organische Stoffe.** Das directe Sonnenlicht und in geringerem Maasse das zerstreute Licht bewirken das Zerfallen vieler Verbindungen, die im Dunkeln keine Veränderung erleiden. Jodäthyl zerfällt in Jod und Aethyl; eine Lösung von Nitroferricyannatrium entwickelt am Lichte Stickoxyd.

Während bei einigen Zersetzungen nur zur Einleitung Tageslicht oder directes Sonnenlicht erforderlich ist, und dieselben sich dann im Dunkeln vollenden, gehen andere nicht ohne fortdauernde Bestrahlung durch die Sonne vor sich. In vielen Fällen wirkt das Licht wie die Wärme und bringt eine tiefer eingreifende Zersetzung durch einen chemisch wirkenden Stoff zu Wege. — Einen besondern Einfluss übt das Licht bei der Substitution des Wasserstoffs durch Chlor, Brom und Jod. Jodäthyl und Jodmethyl werden in kurzer Zeit im Sonnenlicht durch Zink, Zinn u. s. w. zersetzt; im zerstreuten Lichte bildet Quecksilber mit dem Jodäthyl einen basischen Körper, das Hydrargyräthyl, im directen Sonnenlicht bilden sich Aethyl und Jodquecksilber.

Kohlensäuregruppe.

§. 77. In den Verbindungen der Kohlensäuregruppe kann man das Radical Carbonyl ꞒO_2 annehmen, welches aequivalent 2 Aeq. Ħ ist.

$$\left.\begin{matrix}Ħ\\Ħ\end{matrix}\right\}; \quad Ꞓ O_2\Big\}.$$

Typus Kohlenoxyd.

$$\left.\begin{matrix}Ħ_2\\Ħ_2\end{matrix}\right\}O_4; \quad \left.\begin{matrix}ꞒO_2\\Ħ_2\end{matrix}\right\}O_4; \quad \left.\begin{matrix}ꞒO_2\\Ħ\,M\end{matrix}\right\}O_4 - \left.\begin{matrix}ꞒO_2\\M_2\end{matrix}\right\}O_4. - ꞒO_2\Big\}O_2.$$

Typus Kohlensäure Saure — neutrale kohlensaure Salze Kohlensäureanhydrid.

$$\left.\begin{matrix}Ħ_2\\Ꞓl_2\end{matrix}\right\}; \quad \left.\begin{matrix}ꞒO_2\\Ꞓl_2\end{matrix}\right\}.$$

Typus Carbonylchlorür (Kohlenoxychlorid)

$$N_2\left\{\begin{matrix}Ħ_2\\Ħ_2\\Ħ_2\end{matrix}\right.; \quad N_2\left\{\begin{matrix}ꞒO_2\\Ħ_2\\Ħ_2\end{matrix}\right. . \quad - \quad \left.\begin{matrix}NĦ_4\\Ħ\end{matrix}\right\}O_2; \quad \left.\begin{matrix}NĦ_2\,(ꞒO_2)\\Ħ\end{matrix}\right\}O_2.$$

Typus Carbamid Typus Ammoniumoxydhydrat Carbaminsäure.

Kohlenoxyd. ꞒO_2.

§. 78. Dieses Gas bildet sich, wenn Kohle bei beschränktem Sauerstoffzutritt verbrennt, wenn nur in starker Hitze reducirbare Metalloxyde mit Kohle geglüht werden, wenn Kohlensäure über glühende Kohle oder Eisenfeile geleitet wird; ferner bei der trocknen Destillation vieler organischer Verbindungen, beim Erwärmen der Oxalsäure oder Ameisensäure mit concentrirter Schwefelsäure oder des Blutlaugensalzes mit dem 8- bis 10fachen Gewicht derselben Säure.

Letztere Methode soll reines Kohlenoxydgas liefern; erwärmt man Oxalsäure oder Kleesalz mit concentrirter Schwefelsäure, so muss das Gas durch Kalkmilch oder Kalilauge geleitet werden, um die zugleich entstehende Kohlensäure zu entfernen.

Ein Vol. Sauerstoff in Kohlenoxyd übergeführt giebt zwei Vol. dieses Gases.

Farbloses, permanentes Gas, von 0,968 spec. Gew.; geschmacklos, von schwachem Geruch, wirkt beim Einathmen giftig, unterhält nicht die Verbrennung, verbrennt mit blauer Flamme zu Kohlensäure und reducirt in höherer Temperatur Metalloxyde. Auf Pflanzenfarben ist es ohne Reaction. Wasser absorbirt bei 0° = 0,033, bei 20° 0,023 Vol.; von einer Lösung des Kupferchlorürs in Salzsäure oder der Kupferoxydulsalze in Ammoniak wird es in beträchtlicher Menge aufgelöst.

§. 79. Wird Kohlenoxydgas über Kalium geleitet, das bis zum Schmelzen erhitzt ist, so vereinigen sich beide Stoffe; die bei Darstellung des Kaliums aus kohlensaurem Kali und Kohle entweichenden grauen oder schwarzen Dämpfe, welche sich in der Vorlage als Flocken oder compacte Masse absetzen, enthalten dieselbe Verbindung. Bringt man diese Masse sogleich mit Wasser in Berührung, so entzündet sie sich mit heftiger Explosion; lässt man sie aber erst einige Wochen an der Luft liegen, so kann sie ohne Gefahr mit Wasser zusammengebracht werden und man erhält alsdann eine rothe Lösung von rhodizonsaurem Kali, die sich beim Abdampfen zerlegt in krokonsaures, oxalsaures und vielleicht kohlensaures Kali.

Rhodizonsäure. Aus dem Kalisalz mit Schwefelsäure und Weingeist oder aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschieden, soll sie beim Verdunsten der Lösung in gelben oder dunkel blaugrünen Krystallen anschiessen. Zusammensetzung und Eigenschaften sind noch nicht sicher bekannt.

Rhodizonsaures Kali. Das Kohlenoxydkalium wird durch Abschlämmen mit Steinöl möglichst von Kohle und Kalium und durch wiederholtes Schütteln mit Weingeist von Kali, Steinöl u. s. w. befreit; die zurückbleibende honigdicke Masse setzt man der Luft aus, woran sie sich röthet, neutralisirt sie vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure und fällt mit Weingeist. Das rhodizonsaure Kali wird mit Weingeist auf ein Filter gebracht und getrocknet.

Kleine blaugrüne Krystalle, die ein rothes Pulver geben, in Wasser leicht, in Weingeist nicht löslich sind. Die tief rothgelbe Lösung wird für sich an der Luft in einigen Stunden, bei Zusatz von Kali sogleich blassgelb durch Bildung von krokonsaurem und oxalsaurem Kali.

Die weingeistige Lösung der Rhodizonsäure bildet mit den meisten Metallsalzen rothe oder braune Niederschläge.

§. 80. Krokonsäure $Є_5 H_2 O_{10}$. Feingepulvertes krokonsaures Kali wird mit absolutem Weingeist und Schwefelsäure mehrere Stunden digerirt und die vom schwefelsauren Kali filtrirte weingeistige Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. — Gelbe, durchsichtige Krystalle, in Wasser, Weingeist und Aether löslich, beim Erhitzen sich zersetzend.

Die Säure ist zweibasisch, die Salze sind gelb gefärbt.

Krokonsaures Kali $Є_5 K_2 O_{10} + 4$ aq. — Die bei Bereitung des Kaliums erhaltene schwarze Masse wird mit warmem Wasser ausgezogen, das Filtrat im Wasserbade zur Krystallisation verdunstet und die abgepressten gelben Nadeln aus heissem Wasser umkrystallisirt; in gelinder Wärme verliert es das Krystallwasser.

Krokonsaures Kupferoxyd $Є_5 Cu_2 O_{10} + 6$ aq. Das warme Gemisch von krokonsaurem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd setzt beim Erkalten Krystalle ab, die im durchfallenden Lichte gelb, im reflectirten blau erscheinen, bei 100° 4 Aeq. aq., bei einer Temperatur, bei welcher Zersetzung eintritt, erst die übrigen 2 Aeq. aq. verlieren, in kaltem Wasser kaum, in heissem etwas mehr mit citronengelber Farbe löslich sind.

Die freie Krokonsäure und das Kalisalz geben mit Chlorbarium, Bleizucker und salpetersaurem Quecksilberoxydul gelbe, mit salpetersaurem Silberoxyd morgenrothe Niederschläge.

Kohlensäure. $\text{C}O_4$.

§. 81. Das Kohlensäuregas ist ein nie fehlender Bestandtheil der Atmosphäre, die im Mittel 0,0005 Maass enthält; es wird derselben durch die Verbrennung kohlenstoffhaltiger Körper, durch den Athmungsprocess, durch die Verwesung organischer Verbindungen zugeführt; auch den noch thätigen Vulkanen entströmen grosse Mengen dieses Gases und an vielen Orten entweicht es aus Erdspalten (Hundsgrotte bei Neapel). Im Wasser findet sich die Kohlensäure aufgelöst, namentlich ist sie in einigen Mineralwassern in reichlicher Menge, und in vielen gegohrnen Flüssigkeiten, wie Bier, Champagner u. s. w. enthalten. An Basen — Kalk, Magnesia — gebunden macht sie einen grossen Theil der festen Erdoberfläche aus.

Durch Zerlegung des kohlensauren Kalks mit Salzsäure oder Salpetersäure, oder der kohlensauren Magnesia mit Schwefelsäure wird die Kohlensäure leicht gewonnen. Wird Kohle in Sauerstoff zu Kohlensäure verbrannt, so bleibt das Vol. des Sauerstoffs unverändert. 2 Vol. Kohlenoxyd und 1 Vol. Sauerstoff verbrennen zu 2 Vol. Kohlensäure.

Farbloses Gas, von 1,521 spec. Gew., fast geruchlos, schwach sauer schmeckend, nicht brennbar und die Verbrennung so wie das Athmen nicht unterhaltend; atmosphärische Luft, die $^1/_5$ bis $^1/_4$ Kohlensäure enthält, ist zum Athmen untauglich, obgleich die Kohlensäure nicht wie das Kohlenoxyd auf den Organismus giftig zu wirken scheint; sie röthet befeuchtetes Lackmuspapier. Wasser absorbirt bei 0° 1,796, bei 20° 0,901 Vol. Kohlensäure, unter erhöhtem Druck 2 bis 3 Vol.; auch von Weingeist und andern Flüssigkeiten wird sie gelöst.

Die Kohlensäure kann bei 0° durch einen Druck von 36 Atmosphären zu einer farblosen, sehr beweglichen Flüssigkeit condensirt werden; bei — 10° sind nur 27 und bei — 30° nur 18 Atmosphären Druck nothwendig, dagegen steigt für jeden Grad über 0° die Tension der flüssigen Kohlensäure um etwa 1 Atmosphäre; bei — 70° erstarrt sie zu einer glasigen, durchsichtigen Masse. Lässt man die flüssige Kohlensäure in eine kleine Metallbüchse strömen, so verwandelt sie sich theilweise in Gas, während der Rest durch die bei der Verdunstung stattfindende Wärmeabsorption auf — 70° abgekühlt und in eine wie Schnee aussehende Masse verwandelt wird. In dieser Form hält sich die Kohlensäure einige Zeit an der Luft und wird, mit Aether gemengt, zur Hervorbringung sehr niedriger Temperaturgrade angewandt.

Zur Erkennung der gasförmigen Kohlensäure dienen die von ihr bewirkte vorübergehende Röthung des feuchten Lackmuspapiers und die weissen Niederschläge, welche sie in überschüssigem Kalk- oder Barytwasser hervorbringt.

Die Kohlensäure ist zweibasisch, sie bildet daher zwei Reihen Salze (§. 21),

$$\left.\begin{matrix}\text{C}O_2\\ M_2\end{matrix}\right\}O_4 \qquad \left.\begin{matrix}\text{C}O_2\\ \text{H}\ M\end{matrix}\right\}O_4.$$

Neutrale Salze — Saure Salze.

Von den kohlensauren Salzen sollen hier nur die Ammoniaksalze angeführt werden.

Neutrales kohlensaures Ammoniumoxyd $\text{C}(NH_4)_2O_6$ scheint nicht zu bestehen.

Anderthalb kohlensaures Ammoniumoxyd $\text{C}(NH_4)_2O_6 + \text{C}H(NH_4)O_6 + 4$ aq. Das kohlensaure Ammoniak des Handels wird in

concentrirter Ammoniakflüssigkeit gelöst und etwas Alkohol zugefügt. Es bilden sich Krystalle von obiger Zusammensetzung, die an der Luft undurchsichtig werden und in das saure Salz übergehen; auch an Wasser oder Alkohol treten sie Ammoniak ab und verwandeln sich in diese Verbindung.

Saures kohlensaures Ammoniumoxyd $\text{ЄH}(\text{NH}_4)\text{O}_6$. Alle Verbindungen der Kohlensäure mit Ammoniak gehen an der Luft in das saure Salz über; man erhält es in Krystallen, wenn das kohlensaure Ammoniak des Handels in heissem Wasser oder Alkohol gelöst wird. In dem Guano hat man bedeutende Mengen desselben gefunden.

§. 82. Es könnte scheinen, dass die Atmosphäre immer reicher an Kohlensäure werden müsste, da diese bei der Verbrennung, Verwesung und Respiration gebildet wird und ausserdem der Erde grosse Mengen entströmen; in demselben Maasse müsste natürlich der Sauerstoff verschwinden und deshalb endlich das Leben der Menschen und Thiere auf unserem Planeten unmöglich werden. Zahlreiche Untersuchungen haben jedoch bewiesen, dass der Gehalt der Atmosphäre an Sauerstoff und Kohlensäure immer derselbe bleibt, woraus folgt, dass ein anderer Vorgang stattfinden muss, welcher fortwährend aus der Kohlensäure den Sauerstoff wieder abscheidet. Eine solche Zerlegung der Kohlensäure wird durch den Vegetationsprocess bewirkt, indem die organischen Verbindungen des Pflanzenreichs ihren Kohlenstoff nur aus der Kohlensäure beziehen und den Sauerstoff derselben wieder an die Atmosphäre abtreten.

Der Kohlenstoff ist also in einem fortwährenden Kreislauf begriffen: Alle organischen Verbindungen bestehen nur so lange, als sie unter dem Einfluss der Kraft — Lebenskraft — stehen, welche ihre Bildung bewirkte, sobald sie dieser entzogen werden, tritt eine Metamorphose im entgegengesetzten Sinne ein, sie zerfallen in immer einfachere Verbindungen, bis zuletzt aller Kohlenstoff wieder in Kohlensäure übergeführt ist, die dann wiederum der Vegetation als Material zur Bildung neuer organischer Stoffe dient.

Carbonylchlorür. $\text{ЄO}_2\text{Єl}_2$.

(Chlorkohlenoxyd, Phosgengas.)

§. 83. Gleiche Vol. Kohlenoxyd und Chlor verbinden sich langsam im zerstreuten Lichte, schneller im directen Sonnenlichte; es verschwindet die Farbe des Chlorgases allmälig und findet Condensation auf die Hälfte des Vol. statt. — Dieselbe Verbindung entsteht beim Einleiten des Kohlenoxyds in eine kochende Lösung von Antimonchlorid. — Ferner bei trockner Destillation mehrerer Perchlor-Methyläther, der trichloressigsauren Salze u. s. w.

Farbloses Gas, von 3,424 spec. Gew., das erstickend riecht, zu Thränen reizt, an der Luft nicht raucht und feuchtes Lackmuspapier röthet.

Mit Wasser zerlegt es sich in Kohlensäure und Salzsäure,

$$\text{ЄO}_2\text{Єl}_2 + 2\,\text{HO} = \text{ЄO}_4 + 2\,\text{HЄl}.$$

Antimon, Arsen, Zinn, Zink in dem Gase erhitzt, werden in Chlormetalle übergeführt unter Abscheidung von Kohlenoxydgas; Zinkoxyd zersetzt sich damit in höherer Temperatur in Chlorzink und Kohlensäure.

Ammoniakgas und Chlorkohlenoxyd bilden Salmiak und Carbamid (§. 84).

Mit den Alkoholen bildet es eigenthümliche Aether.

Amide der Kohlensäure.

§. 84. Carbamid $\text{ЄH}_4\text{N}_2\text{O}_2$. — Es entsteht bei Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf Ammoniak,

$$\underset{\text{Carbonylchlorür}}{\text{ЄO}_2\text{Єl}_2} + 2\,\text{NH}_3 = 2\,\text{HЄl} + \underset{\text{Carbamid.}}{\text{ЄH}_4\text{N}_2\text{O}_2}$$

Beide Gase in Berührung gebracht bilden ein weisses, krystallinisches Gemenge von Carbamid und Salmiak, das sich in Wasser und verdünntem Alkohol leicht, in Aether nicht löst und aus welchem man das Carbamid noch nicht hat isoliren können. Säuren bewirken erst nach einiger Zeit Aufbrausen in der Lösung, weil das Carbamid erst allmälig durch Wasseraufnahme in kohlensaures Ammoniak übergeht.

Carbaminsäure $C H_3 N O_4$. — Obgleich diese Säure weder im isolirten Zustande noch in Verbindung mit Metallen bekannt ist, so kann man doch aus dem Verhalten der übrigen zweibasischen Säureanhydride gegen gasförmiges Ammoniak schliessen (§. 20), dass das sogenannte wasserfreie kohlensaure Ammoniak, $C O_4, 2 N H_3$, welches beim Zusammentreffen der Kohlensäure mit Ammoniak entsteht, carbaminsaures Ammoniumoxyd $\left.\begin{matrix} N H_2 (C O_2) \\ N H_4 \end{matrix}\right\} O_2$ ist. In welchem Verhältnisse auch beide Gase zusammentreffen, condensiren sich doch immer zwei Vol. Ammoniakgas und ein Vol. Kohlensäuregas zu einer weissen, stark nach Ammoniak riechenden und schon unter 60° sich verflüchtigenden Masse; in Wasser gelöst verwandelt sie sich in kohlensaures Ammoniumoxyd, weshalb die Lösung auch alle Reactionen dieses Salzes zeigt.

Schwefelkohlenstoff. $C S_4$.

§. 85. Der Schwefelkohlenstoff lässt sich als Kohlensäureanhydrid (§. 77) betrachten, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Wie die Kohlensäure mit den Oxyden sich zu Salzen vereinigt, so bildet der Schwefelkohlenstoff mit den Schwefelmetallen Verbindungen:

$C K_2 O_6$	;	$C K_2 S_6$.
Kohlensaures Kali		Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium.

Die aus letzteren durch Säuren abgeschiedene Flüssigkeit (Kohlenschwefelwasserstoffsäure, Berzelius) ist die eigentliche Schwefelkohlenstoffsäure $2 H S, C S_4 = \left.\begin{matrix} C S_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} S_2$, in welcher die 2 Aeq. H durch Metalle vertreten werden können.

§. 86. Der Schwefelkohlenstoff entsteht beim Zusammentreffen des Schwefels mit starkglühenden Kohlen, bei der Destillation einiger organischer Stoffe — Wachs, Zucker u. s. w. — mit Schwefel und beim Erhitzen einiger schwefelhaltiger organischer Körper (Schwefelcyan).

Kohlenstückchen werden in einer tubulirten irdenen Retorte zum starken Glühen erhitzt und durch den Tubulus von Zeit zu Zeit Schwefel hineingebracht. Das rohe Destillationsproduct wird zur Reinigung aus dem Wasserbade rectificirt.

Farblose, sehr bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,27 spec. Gew., von unangenehmem Geruch und kühlendem zugleich scharfem Geschmack; sie gefriert bei — 52° noch nicht, verdunstet rasch unter starker Kälteerzeugung und siedet bei + 46°; spec. Gew. des Dampfes 2,67. Der Schwefelkohlenstoff verbrennt mit blauer Flamme zu Kohlensäure und schwefliger Säure. In Wasser ist er kaum, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich; er löst Schwefel und Phosphor, die beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in Krystallen zurückbleiben. — Die Dämpfe über rothglühendes Eisen- oder Zinnoxyd geleitet, bilden Schwefelmetalle unter Entwickelung von Kohlensäure und schwefliger Säure.

In den Schwefelalkalien löst sich der Schwefelkohlenstoff unter Bildung von Schwefelkohlenstoff-Schwefelalkalien (CK_2S_6.) Wässriges Kali löst ihn allmälig unter Bildung von kohlensaurem Kali und Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium,

$$3\ CS_4 + 6\ KO = CK_2O_6 + 2\ (CK_2S_6).$$

Weingeistige Kalilösung bildet damit xanthonsaures Kali,

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2,\ CS_4.$$

Wässriges Ammoniak bildet mit ihm eine braune Flüssigkeit, welche Schwefelkohlenstoff-Schwefelammonium und Schwefelcyanammonium enthält. In weingeistigem Ammoniak löst er sich leicht unter Bildung von Schwefelkohlenstoff-Schwefelammonium und sulfocarbaminsaurem Ammoniumoxyd.

Chlorgas und Schwefelkohlenstoff einige Wochen bei gewöhnlicher Temperatur mit einander in Berührung bilden eine gelbe Flüssigkeit aus Chlorschwefel und einer Verbindung $CS_2\,Cl_2$ ($\left.\begin{matrix}CS_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ dem Carbonylchlorür entsprechend) bestehend; beide Gase durch ein rothglühendes mit Porzellanstücken gefülltes Rohr geleitet bilden Chlorschwefel und Chlorkohlenstoff CCl_4. — Mit feuchtem Chlorgas in Berührung bilden sich Krystalle von der Zusammensetzung $C\,Cl_4\,S_2\,O_4$ (§. 171);

$$CS_4 + 12\ Cl + 4\ HO = CCl_4\,S_2\,O_4 + S_2\,Cl_4 + 4\ HCl.$$

Brom und Jod lösen sich in Schwefelkohlenstoff ohne selbst in höherer Temperatur darauf einzuwirken.

Die Verbindungen des Schwefelkohlenstoffs mit den Schwefelverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden sind löslich in Wasser und werden durch Digestion des Schwefelkohlenstoffs mit diesen Schwefelmetallen erhalten; Metallsalze fällen aus ihren Lösungen die unlöslichen Schwefelkohlenstoff-Schwefelmetalle. Uebergiesst man ein solches Salz mit etwas Salzsäure und fügt schnell Wasser hinzu, so scheidet sich am Boden des Gefässes eine rothbraune, ölartige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch ab, welche die **Schwefelkohlenstoffsäure** $CH_2\,S_6$ ist. In wässriger Salz- und Schwefelsäure ist sie löslich, mit den Salzbasen bildet sie wieder die Schwefelkohlenstoff-Schwefelmetalle.

Sulfocarbaminsäure $CH_3\,NS_4$.

§. 87. Sie leitet sich vom Typus Ammoniumsulfhydrat ab;

$$\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}S_2;\quad \left.\begin{matrix}NH_2\,(CS_2)\\H\end{matrix}\right\}S_2.$$

Das Ammoniaksalz der Säure wird mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und Wasser zugefügt. Es scheidet sich ein farbloses oder röthliches Oel ab, schwerer als Wasser, von eigenthümlichem Geruch, das die kohlensauren Salze mit Aufbrausen zerlegt und sich beim Aufbewahren zersetzt.

Sulfocarbaminsaures Ammoniak $CH_2(NH_4)NS_4$. Lässt man in einem verschlossenen Gefässe eine Mischung von überschüssigem Schwefelkohlenstoff und einer schwachen Lösung von Ammoniak in absolutem Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich erst kleine Krystalle von Schwefelkohlenstoff-Schwefelammonium, dann lange gelbe Nadeln von sulfocarbaminsaurem Ammoniak ab, die in Wasser leicht, in Alkohol weniger löslich sind; sie zerfliessen an feuchter Luft und die trübe Lösung enthält Ammoniumsulfhydrat. In der wässrigen Lösung bringt Bleizucker einen weissen — CH_2PbNS_4 — Zinkvitriol einen weissen — $CH_2Zn\,NS_4$ — und Kupferoxydlösung einen gelben — $CH_2Cu_2NS_4$ — Niederschlag hervor.

§. 88. Die Lösung des sulfocarbaminsauren Ammoniaks mit nicht überschüssigem Chlorwasser in kleinen Portionen versetzt, scheidet weisse krystallinische Flocken ab (Hydranzothin) $C_2H_4N_2S_8$. Frisch bereitet sind sie geruchlos, mit der Zeit entwickeln sie Schwefelwasserstoff; in Wasser sind sie kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich. Mit weingeistigem Kali gekocht werden sie in Schwefel, Schwefelwasserstoff und Schwefelcyansäure zerlegt,

$$C_2H_4N_2S_8 = 2\,S + 2\,HS + 2\,\underset{\text{Schwefelcyansäure.}}{CHNS_2}$$

Wie das Chlor wirken Brom und Jod auf das sulfocarbaminsaure Ammoniak. Die Zersetzung geschieht nach folgender Formel:

$$2\,CH_2(NH_4)NS_4 + 2\,Cl = 2\,NH_4Cl + C_2H_4N_2S_8.$$

Das Hydranzothin lässt sich ansehn als zweifach Schwefelammonium, in welchem 2 Aeq. H durch CS_2 vertreten sind.

$$C_2H_4N_2S_8 = \left.\begin{matrix}NH_2(CS_2)\\ NH_2(CS_2)\end{matrix}\right\}S_4.$$

Cyangruppe.

§. 89. In den Verbindungen dieser Gruppe ist das Radical Cyan $CN = Cy$ enthalten, welches in den Typen 1 Aeq. H vertritt.

$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}$;	$\left.\begin{matrix}Cy\\ Cy\end{matrix}\right\}$;	$\left.\begin{matrix}Cy\\ H\end{matrix}\right\}$.
Typus	Cyan	Cyanwasserstoffsäure.

$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O_2$;	$\left.\begin{matrix}Cy\\ H\end{matrix}\right\}O_2$;	$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}S_2$;	$\left.\begin{matrix}Cy\\ H\end{matrix}\right\}S_2$.
Typus	Cyansäure	Typus	Schwefelcyansäure.

$\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}$;	$\left.\begin{matrix}Cy\\ Cl\end{matrix}\right\}$;	$\left.\begin{matrix}Cy\\ Br\end{matrix}\right\}$;	$\left.\begin{matrix}Cy\\ J\end{matrix}\right\}$;
Typus	Chlorcyan	Bromcyan	Jodcyan.

$N\left\{\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right.$;	$N\left\{\begin{matrix}Cy\\ H\\ H\end{matrix}\right.$.
Typus	Cyanamid.

Aus einigen Verbindungen der Kohlensäuregruppe entstehen Verbindungen dieser Gruppe, z. B. Schwefelkohlenstoff mit Ammoniak bildet Schwefelcyanammonium (§. 86).

Cyan $\bar{C}_2\bar{N}_2 = 2\,\bar{C}y$.

§. 90. Kohle und Stickstoff vereinigen sich nicht in hoher Temperatur ohne Vermittelung eines dritten Körpers. Wird über ein glühendes Gemenge von Kohle und Kali Stickgas geleitet, so entsteht Cyankalium; dasselbe Salz bildet sich beim Glühen von kohlensaurem Kali mit stickstoffhaltiger Kohle und beim Erhitzen des Kaliums mit einem stickstoffhaltigen organischen Körper. *) Ammoniakgas über glühende Kohlen geleitet bildet Cyanammonium; ein Gemenge von Salpeter und Weinstein enthält nach dem Verpuffen immer cyansaures Kali; Zucker, Fette u. s. w. mit verdünnter Salpetersäure destillirt liefern ein blausäurehaltiges Destillat. — Oxalsaures Ammoniumoxyd oder Oxamid liefern bei trockener Destillation Cyan.

Gasförmiges Cyan wird durch Erhitzen des trocknen Cyanquecksilbers gewonnen.

Farbloses Gas, von 1,806 spec. Gew., von eigenthümlichem an Blausäure erinnernden Geruch, mit purpurfarbener Flamme zu Kohlensäure und Stickgas verbrennend und mit Sauerstoff gemengt durch den electrischen Funken detonirend. Wasser absorbirt sein $4\frac{1}{2}$faches, Alkohol sein 23faches Vol. des Gases. Bei einem Druck von mehreren Atmosphären oder bei einer Kälte von — 25° bis — 30° wird das Cyangas zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt, die unter dieser Temperatur zu einer krystallinischen, dem Eis ähnlichen und bei — 34° schmelzenden Masse erstarrt.

Die wässrige und weingeistige Lösung des Cyans bräunen sich beim Aufbewahren, scheiden braune Flocken — Azulmsäure (§. 91) — ab und in der Lösung kann man Kohlensäure, Oxalsäure, Blausäure, Ammoniak und Harnstoff nachweisen.

Folgende Formeln geben ein Bild dieser Zerlegung.

$$\text{Azulmsäure} = 2\,\bar{C}y + aq.$$

$$2\,\bar{C}_2\bar{N}_2 + 6\,\bar{H}O = \underset{\text{Harnstoff}}{\bar{C}\bar{H}_4\bar{N}_2O_2} + 2\,\underset{\text{Blausäure}}{\bar{C}\bar{H}\bar{N}} + \bar{C}O_4$$

$$\bar{C}_2\bar{N}_2 + 4\,\bar{H}O = \bar{C}O_4 + \bar{N}\bar{H}_3 + \bar{C}\bar{H}\bar{N}$$

$$\bar{C}_2\bar{N}_2 + 8\,\bar{H}O = \underset{\text{Oxalsäure.}}{\bar{C}_2\bar{H}_2O_8} + \bar{N}\bar{H}_3$$

Trockenes Chlor und Cyan sind selbst im Sonnenlichte ohne Wirkung auf einander; die feuchten Gase liefern ein öliges Product, oft mit einem krystallinischen Körper gemengt.

Kalium in Cyangas erhitzt wird in Cyankalium, kohlensaures Kali bei gleicher Behandlung in Cyankalium und cyansaures Kali übergeführt.

§. 91. Paracyan hat man den schwarzen, bei Darstellung des Cyans in der Retorte bleibenden Rückstand genannt, der mit dem Cyan gleiche procentische Zusammensetzung hat und sich in höherer Temperatur bei Luftabschluss vollständig in Cyangas verwandelt. — Das Cyansilber schmilzt beim Erhitzen und entwickelt dann einen Theil des Cyans in Gasform: es bleibt eine graue, metallisch aussehende Masse, die an Salpetersäure einen Theil des Silbers ab-

*) Man hat diese Reaction zur Auffindung des Stickstoffs in organischen Verbindungen benutzt, da die geringsten Mengen Cyan leicht nachzuweisen sind. (§. 52.)

giebt mit Hinterlassung einer braunen, dem Paracyan ähnlichen Materie, welche aber noch mehr als 40 pCt. Silber enthält. — Die aus der wässrigen oder weingeistigen Lösung des Cyans sich abscheidende Azulmsäure scheint eine Verbindung des Cyans mit Wasser (C_2N_4, 4 HO) zu sein. Beim Erhitzen entwickelt sie Blausäure, Kohlensäure und Ammoniak und hinterlässt ein Gemenge von Paracyan und Kohle; in Kali und Essigsäure ist sie löslich und in diesen Lösungen bringen Metallsalze braune Niederschläge hervor.

§. 92. Feuchtes Cyan und Schwefelwasserstoffgas vereinigen sich zu zwei Verbindungen:

$$C_2N_2 + 2\,HS = C_2N_2H_2S_2 \quad (a)$$
$$C_2N_2 + 4\,HS = C_2N_2H_4S_4 \quad (b).$$

Mit Alkalien oder Säuren gekocht nehmen sie Wasser auf und zerlegen sich in Oxalsäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff,

$$C_2N_2H_2S_2 + 8\,HO = C_2H_2O_8 + 2\,NH_3 + 2\,HS$$
$$C_2N_2H_4S_4 + 8\,HO = C_2H_2O_8 + 2\,NH_3 + 4\,HS.$$

a. $C_2N_2H_2S_2$ (Flaveanwasserstoffsäure). — Cyangas und Schwefelwasserstoffgas, ersteres im Ueberschuss, leitet man in einen feuchten Kolben und krystallisirt die erhaltenen gelben Nadeln aus wenig Aether um. Sie sind ohne Geruch, lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether und fällen aus einer Lösung des salpetersauren Silberoxyds Schwefelsilber unter Entwickelung von Cyangas.

b. $C_2N_2H_4S_4$ (Rubeanwasserstoffsäure). — Ueberschüssiges Schwefelwasserstoffgas und Cyangas leitet man in Alkohol, und krystallisirt die nach einiger Zeit sich abscheidenden orangefarbenen Krystalle aus Alkohol um. In kaltem Wasser sind sie wenig, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leichter löslich; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt ein Theil unzersetzt. Die Lösung bringt Niederschläge in Silber, Kupfer und Bleisalzen hervor; der Bleiniederschlag — $C_2N_2H_2Pb_2S_4$ — ist ein gelbes Pulver, das beim Kochen mit Wasser Schwefelblei abscheidet und Cyangas entwickelt.

Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) $CHN = CyH$.

§. 93. Cyan und Wasserstoff lassen sich nicht direct vereinigen, sondern man erhält die Cyanwasserstoffsäure durch doppelte Zersetzung aus einigen Cyanmetallen; z. B.

$$KCy + HCl = KCl + CyH.$$

Sie bildet sich zuweilen bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Verbindungen und bei Einwirkung der Salpetersäure auf organische Stoffe; das über bittre Mandeln, Lorbeerblätter, Kirschblätter u. s. w. destillirte Wasser enthält diese Säure. Ameisensaures Ammoniumoxyd zerlegt sich in höherer Temperatur in Blausäure und Wasser (§. 157).

In der Regel stellt man die wasserhaltige Blausäure durch Destillation des Kaliumeisencyanürs mit verdünnter Schwefelsäure dar;

$$\underset{\text{Kaliumeisencyanür}}{2\,(2\,CyFe,\,4\,CyK)} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,S_2H_2O_8} = 6\,CyH + 3\,S_2K_2O_8 + \underset{\text{Ferrocyaneisenkalium.}}{2\,CyFe\begin{cases}2\,CyK\\2\,CyFe\end{cases}}$$

Zur Bereitung der wasserfreien Säure wird der wasserhaltigen durch Chlorcalcium das Wasser entzogen.

Aus der für die Zerlegung des Blutlaugensalzes aufgestellten Formel ergiebt sich, dass nur die Hälfte des Cyans als Blausäure gewonnen wird; nichts desto weniger zieht man diese Methode, wegen der leichten Ausführbarkeit und Billigkeit des Blutlaugensalzes den anderen — die in Zerlegung des Cyankaliums mit Schwefelsäure, des Cyanquecksilbers mit Schwefelwasserstoff oder Salzsäure, u. s. w. bestehen — vor.

Die wasserfreie Säure ist eine farblose Flüssigkeit von 0,696 spec. Gew. und starkem bittermandelartigen Geruch; geringere Mengen des Dampfes erregen beim Einathmen Schwindel, grössere Mengen haben den Tod zur Folge. Sie siedet bei 26,°5, der Dampf besitzt ein spec. Gew. von 0,947; sie erstarrt bei — 15° krystallinisch; beim raschen Verdunsten eines Tropfens wird so viel Wärme gebunden, dass ein Theil fest wird. Die Säure brennt mit weisser Flamme, löst sich in Wasser und Weingeist in jedem Verhältniss und röthet schwach Lackmuspapier.

Die reine Blausäure zersetzt sich rasch unter Abscheidung eines braunen Körpers (Azulmsäure), durch Zusatz der kleinsten Menge einer andern Säure wird sie haltbar.

Durch concentrirte Säuren oder Alkalien wird sie in der Wärme unter Aufnahme von Wasser in Ameisensäure und Ammoniak übergeführt,

$$\text{€HN} + 4\,\text{HO} = \underset{\text{Ameisensäure.}}{\text{€H}_2\text{O}_4} + \text{NH}_3.$$

Chlor und Brom bilden mit ihr Chlorcyan und Bromcyan. Kalium im Blausäuredampfe erhitzt geht unter Wasserstoffentwickelung in Cyankalium über.

§. 94. Mit einigen Chlorüren geht die Blausäure Verbindungen ein.

Die wasserfreie Säure bildet mit Eisenchlorid rothe glänzende Krystalle — 2 €y H, 3 €l fe —, die an der Luft zerfliessen und Blausäure abdunsten.

Zinnchlorid bildet schöne Krystalle, die an der Luft rauchen und sich zersetzen.

Antimonchlorid vereinigt sich damit zu zerfliesslichen Krystallen — 3 €y H, Sb €l_5. —

Die Verbindung mit Titanchlorid — €y H, Ti €l_2 — sublimirt schon unter 100° in gelben Krystallen, die sich an der Luft ebenfalls unter Entwickelung von Blausäure zersetzen.

§. 95. Zur Erkennung der Blausäure dienen folgende Reactionen: Wird sie mit einer oxydulhaltigen Eisenoxydlösung vermischt und darauf etwas Kali hinzugesetzt, so entsteht ein schmutzig grüner Niederschlag, der durch einige Tropfen Salzsäure blau wird (Berlinerblau). — Spuren von Blausäure findet man, wenn sie durch Erwärmen mit etwas gelbem Schwefelammonium in Schwefelcyanammonium überführt und mit Eisenchloridlösung vermischt wird; die Flüssigkeit färbt sich dann blutroth.

Verdünnte Blausäure kann mit Silberlösung auf ihren Gehalt an wasserfreier Säure geprüft werden: Man fällt entweder eine bekannte Menge der Säure mit Silber aus, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, trocknet ihn nach dem Auswaschen bei 100° und wägt ihn; aus dem Gewicht des Cyansilbers kann dann der Gehalt an Blausäure berechnet werden. Oder man bestimmt weit schneller die Blausäure mit einer titrirten Silberlösung: Wird eine mit Kali versetzte stark verdünnte Blausäure mit Silberlösung vermischt, so zeigt sich nicht eher eine bleibende Trübung, bis die Hälfte des Cyan in Cyansilber verwandelt ist; es bildet sich zuerst das in Wasser lösliche Doppelcyanür €y Ag, €y K,

$$(\text{N Ag}\,\dot{\text{O}}_6 + 2\,\text{€y K} = \text{€y Ag, €y K} + \text{N K O}_6),$$

und aus diesem wird dann auf erneutem Zusatz von Silberlösung Cyansilber gefällt. — Von der zu prüfenden Blausäure wägt man 5,4 Grm. ab, verdünnt mit Wasser, fügt einige Tropfen Kali hinzu und lässt aus einer Bürette unter fortwährendem Umrühren so lange von der Silberlösung — die 10,8 Grm. Silber im Liter enthält — zufliessen, bis eine bleibende Treibung entsteht. Jeder verbrauchte Cubiccentimeter der Silberlösung zeigt 0,1 pCt. wasserfreie Blausäure an.

§. 96. Das Cyan geht mit den Metallen Verbindungen ein, die entweder direct aus dem Metall — z. B. K + €y = K €y — oder aus Cyan-

wasserstoffsäure und dem Metalloxyd — z. B. KO + Ȼy Ħ = Ȼy K + ĦO — oder durch doppelte Zersetzung aus löslichen Cyanverbindungen erhalten werden können. — Auch durch Schmelzen von kohlensaurem Kali mit stickstoffhaltiger Kohle entsteht Cyankalium (§. 97).

Die Cyanüre der Alkalien und alkalischen Erden können bei Luftabschluss ohne Zersetzung zum Schmelzen erhitzt werden, an der Luft oxydiren sie sich dabei zu cyansauren Salzen. Die Cyanüre der Metalle zerlegen sich in höherer Temperatur entweder in Cyan und Metall — Cyanquecksilber — oder in Stickgas und Kohlenmetall — Cyannickel, Cyankupfer, u. s. w. —.

Die Cyanüre sind ausgezeichnet durch die Neigung Doppelcyanüre zu bilden, worauf die Löslichkeit vieler Cyanmetalle in Cyankalium beruht — z. B. Ȼy Ag, Ȼy K. —

Einige dieser Doppelcyanüre werden durch Säuren in der Kälte unter Entwickelung von Blausäure und Abscheidung des unlöslichen Cyanürs zersetzt, z. B.

Ȼy Ni, Ȼy K + Ȼl Ħ = Ȼy Ni + Ȼy Ħ + Ȼl K;
Cyannickel-Cyankalium

auch durch Metallsalze werden sie zerlegt, z. B.

2(Ȼy Ni, Ȼy K) + $S_2\ Cu_2\ O_8$ = 2 Ȼy Ni + 2 Cy Cu + $S_2\ K_2\ O_8$.
Cyannickel-Cyankalium; Schwefelsaures Kupferoxyd; Schwefelsaures Kali.

Diese Doppelcyanüre wirken giftig und das Metall lässt sich in ihnen durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen.

Die Doppelcyanüre des Eisens, Chroms, Cobalts und Platins werden dagegen durch Säuren in der Art zersetzt, dass das unlösliche Doppelcyanür nicht abgeschieden, sondern mit der Blausäure verbunden bleibt, z. B.

2 Ȼy Fe, 4 Ȼy K + 4 Ȼl Ħ = 2 Ȼy Fe, 4 Ȼy Ħ + 4 Ȼl K;
Ferrocyankalium; Ferrocyanwasserstoffsäure.

Metallsalze fällen aus ihren Lösungen unlösliche Doppelcyanüre z. B.

2 Ȼy Fe, 4 Ȼy K + 2 S_2 Ȼ$u_2\ O_8$ = 2 Ȼy Fe 4 Ȼy Cu + 2 $S_2\ K_2\ O_8$.
Ferrocyankalium; Ferrocyankupfer.

Sie bringen keine Vergiftungssymptome hervor und das Eisen, Chrom, Cobalt und Platin lässt sich in ihnen nicht durch die gewöhnlichen Reagentien entdecken.

§. 97. Cyanammonium Ȼy (NH_4). — Im Wasserbade erwärmt man ein Gemenge von 3 Thl. Ferrocyankalium und 2 Thl. Salmiak und sammelt das Product in einer mit Eis und Salz gekühlten Vorlage. — Farblose Würfel, bei 36° siedend, nach Blausäure und Ammoniak riechend, brennbar, in Wasser und Alkohol löslich. Sowohl die Lösung als auch das trockene Salz zersetzen sich leicht.

Trocknes Ammoniakgas über glühende Kohlen geleitet, bildet Cyanammonium und Sumpfgas,

3 Ȼ + 4 N $Ħ_3$ = 2 Ȼy (N $Ħ_4$) + Ȼ $Ħ_4$;

Kohlenoxyd und Ammoniakgas durch ein glühendes Rohr geleitet, zerlegen sich in Cyanammonium und Wasser,

ȻO_2 + 2 N $Ħ_3$ = Ȼy (N $Ħ_4$) + 2 Ħ O.

Cyankalium Ȼy K. — Kalium oder kohlensaures Kali mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen geglüht, oder Kalium in Cyangas oder Cyanwasserstoff-

dampf erhitzt, bilden Cyankalium (Vergl. oben). — Blausäure wird in weingeistige Kalilösung geleitet und das ausgeschiedene Salz abgepresst. — Entwässertes Blutlaugensalz wird für sich geschmolzen und vom entstandenen Kohleneisen abgegossen,

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{2\,\text{Ꞓy Fe}, 4\,\text{Ꞓy K}} = \underset{\text{Cyankalium}}{4\,\text{Ꞓy K}} + 2\,\text{Fe Ꞓ} + 2\,\text{N};$$

oder 8 Thl. dieses entwässerten Salzes werden mit 3 Thl. kohlensaurem Kali gemengt und ebenso behandelt.

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{2\,\text{Ꞓy Fe}, 4\,\text{Ꞓy K}} + \text{Ꞓ}\,K_2\,O_6 = \underset{\text{Cyankalium}}{5\,\text{Ꞓy K}} + \underset{\text{Cyansaures Kali.}}{\text{Ꞓy K}\,O_2} + \text{Ꞓ}\,O_4 + 2\,\text{Fe}$$

(Letztere Methode liefert es mit cyansaurem Kali verunreinigt.)

Durch langsames Erhalten der geschmolzenen Masse oder der Lösung in heissem verdünnten Weingeist kann es in Würfeln krystallisirt erhalten werden. Es schmilzt in verschlossenen Gefässen ohne Zersetzung, verflüchtigt sich in sehr hoher Temperatur; an der Luft oder mit leicht reducirbaren Oxyden — Bleioxyd, Braunstein — erhitzt, geht es in cyansaures Kali über. Es ist zerfliesslich; die wässrige Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren und verwandelt sich beim Kochen in Ammoniak und ameisensaures Kali,

$$\text{Ꞓy K} + 4\,\text{H O} = \text{N H}_3 + \text{Ꞓ H K O}_4;$$

in wässrigem Weingeist ist es leicht, in absolutem kaum löslich. Mit Schwefel geschmolzen, geht es in Schwefelcyankalium über.

Wässriges Cyankalium löst Jod unter Bildung von Jodcyan und Jodkalium,

$$\text{Ꞓy K} + 2\,\text{J} = \text{Ꞓy J} + \text{J K};$$

ferner viele Metalloxyde; Chlorsilber; metallisches Zink, Eisen, Kupfer unter Wasserstoffentwickelung; Gold und Silber bei Luftzutritt.

Das Cyankalium ist ein ausgezeichnetes Reductionsmittel, da es schon in schwacher Rothglühhitze den meisten Oxyden den Sauerstoff entzieht.

Cyannatrium wird wie Cyankalium erhalten; Cyanbarium, Cyancalcium und Cyanmagnesium sind leicht löslich.

Cyanzink ist ein weisser Niederschlag, den ein Zinksalz in Cyankaliumlösung hervorbringt; es löst sich leicht in Cyankalium, damit ein in grossen Octaëdern krystallisirendes Doppelsalz — Ꞓy Zn, Ꞓy K — bildend; Säuren fällen aus der Lösung Cyanzink.

Cyankadmium, ebenfalls ein weisser Niederschlag, mit Cyankalium ein leicht lösliches und durch Säuren zersetzbares Doppelcyanür — Ꞓy Cd, Ꞓy K — bildend.

Cyannickel Ꞓy Ni, ein grüner Niederschlag, mit Cyankalium ein leicht lösliches Doppelcyanür — Ꞓy Ni, Ꞓy K + aq. — bildend.

Kupfercyanid wird aus einer Kupferoxydlösung als brauner Niederschlag durch Cyankalium gefällt, im Ueberschuss des Fällungsmittels ist es löslich; erwärmt man den Niederschlag mit der Flüssigkeit, so wird er unter Entwickelung von Cyan weiss und geht in Kupfercyanür — Ꞓy Cu_2 — über; dieselbe Verbindung fällt Cyankalium aus einer Kupferchlorürlösung. Mit Cyankalium bildet das Kupfercyanür zwei lösliche Doppelcyanüre — Ꞓy Cu_2, Ꞓy K und Ꞓy Cu_2, 3 Ꞓy K. — Titancyanür mit Stickstofftitan — Ꞓy Ti, N Ti_3 — bildet kupferglänzende Würfel, die man häufig im Hohofen findet.

Cyansilber Ꞓy Ag. — In Silberlösung bringt Blausäure oder ein lösliches Cyanür einen weissen, in verdünnter Salpetersäure unlöslichen, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag von Cyansilber hervor; durch Salzsäure und Schwefelwasserstoff wird es leicht zersetzt, beim Erhitzen liefert es Cyan und hinterlässt Paracyansilber (§. 91) In Cyankalium, Cyanbarium u. s. w. ist es löslich und aus dieser Lösung wird das Silber weder durch kaustische Alkalien, noch Chloralkalien gefällt. — Cyansilberkalium — Ꞓy Ag + Ꞓy K — bildet leicht lösliche Krystalle, die zur galvanischen Versilberung angewandt werden.

Cyanquecksilber — Ȼy Hg. — Ferrocyankaliumlösung wird mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd, oder Berlinerblau mit Wasser und Quecksilber gekocht, oder endlich in wässriger Blausäure so viel Quecksilberoxyd gelöst, dass erstere noch etwas vorwaltet. Beim Verdunsten der Lösungen erhält man grosse, farblose, an der Luft unveränderliche Krystalle, die 8 Thl. kaltes Wasser und weit mehr Alkohol zur Lösung bedürfen. Beim Erhitzen zerfällt das trockne Salz in Cyan, Quecksilber und Paracyan. Salpetersäure löst das Cyanquecksilber ohne Zersetzung, von concentrirter Schwefelsäure wird es erst in der Wärme, von Salzsäure und Schwefelwasserstoff dagegen leicht zerlegt. Die wässrige Lösung nimmt Quecksilberoxyd auf und liefert beim Verdunsten Krystalle von Ȼy Hg, Hg O. Salpetersaures Silberoxyd fällt aus dem Cyanquecksilber kein Cyansilber, sondern bildet damit eine lösliche Verbindung — 2 Ȼy Hg, N̶ Ag O_6 + 4 aq. — Mit vielen andern Salzen, Chlorüren, Bromüren, Jodüren, Cyanüren, — salpetersauren, chromsauren, ameisensauren u. s. w. Salzen — geht das Cyanquecksilber Verbindungen ein.

Durch Einwirkung des Chlors, Broms und Jods erhält man aus dem Cyanquecksilber Chlor-, Brom- und Jodcyan. —

Goldcyanür, Ȼy Au. — Gelbes, krystallinisches Pulver, das durch Erhitzen des Kaliumgoldcyanürs mit Salpetersäure oder Salzsäure erhalten wird. In höherer Temperatur zerfällt es in Gold und Cyan. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, wird durch kochende Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure nicht, durch Königswasser langsam zersetzt; Ammoniak löst es leicht, kochende Kalilauge zerlegt es unter Abscheidung von Gold, Schwefelammonium löst es und Säuren fällen aus der Lösung Schwefelgold.

Kaliumgoldcyanür — Ȼy Au, Ȼy K — ist die zur galvanischen Vergoldung angewandte Verbindung. Man löst Gold in Königswasser, fällt mit Ammoniak, löst den Niederschlag nach dem Auswaschen in möglichst wenig heisser Cyankaliumlösung, woraus sich beim Erkalten farblose Krystalle abscheiden.

Wird zu einer aus 7 Theilen Gold dargestellten möglichst neutralen Goldchloridlösung allmälig eine warme Lösung von 8 Theilen Cyankalium gefügt, so sollen sich beim Erkalten grosse, farblose Tafeln von **Kaliumgoldcyanid** — 3 Ȼy au,*) Ȼy K + x aq. (Ȼy_3 Au, Ȼy K + x aq.) abscheiden. Salpetersaures Silberoxyd bringt in der Lösung dieses Salzes einen Niederschlag hervor, aus dem man durch Zerlegung mit verdünnter Salzsäure und Verdunstung des Filtrats im leeren Raume farblose Krystalle erhält, die wahrscheinlich 3 Ȼy au, Ȼy Ħ + 3 aq. (Ȼy_3 Au, Ȼy Ħ + 3 aq.) sind.

Platincyanür — Ȼy Pt — ist im isolirten Zustande noch nicht erhalten, dagegen kennt man Verbindungen desselben mit Blausäure und Cyanmetallen.

Platincyanwasserstoffsäure — Ȼy Pt, Ȼy Ħ — wird durch Zerlegung des Kupferplatincyanürs mit Schwefelwasserstoff, Verdunsten des Filtrats zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Aether und Verdampfen dieser Lösung in blauschwarzen Prismen — die Krystallwasser enthalten — gewonnen. An der Luft zerfliessen sie, werden bei 100° erst gelb, dann weiss und vertragen 140° ohne Zersetzung. Die Lösung zerlegt kohlensaure Salze unter Aufbrausen. Die Salze der Platincyanwasserstoffsäure sind durch ihr schönes Farbenspiel ausgezeichnet. — **Kaliumplatincyanür** — Ȼy Pt, Ȼy K + 3 aq. — Platinchlorür wird in Cyankalium gelöst, oder Platinschwamm mit Blutlangensalz bis nahe zum Rothglühen erhitzt und mit Wasser ausgezogen. Die Lösungen liefern beim Verdunsten Prismen, die bei durchfallendem Lichte gelb, bei reflectirtem blau erscheinen; beim Erhitzen schmelzen sie unter Zersetzung, in Wasser, Alkohol und Aether sind sie löslich. Mit überschüssigem salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt die Lösung einen schön blauen Niederschlag.

Blei und Silberlösung erzeugen in der Lösung des Kaliumplatincyanürs einen weissen, **Kupferlösung** einen grünen Niederschlag. Durch Kochen des letzteren mit kohlensaurem Natron, Barytwasser oder Kalkwasser kann man **Natrium-, Barium- und Calciumplatincyanür** darstellen. Die Verbindung

*) au = $\frac{1}{3}$ Au.

Ꞓy Pt, Ꞓy pt *) erhält man durch Erhitzen des trocknen Gemenges von Kaliumplatincyanür mit Sublimat, Entfernung der löslichen Theile mit heissem Wasser und des gebildeten Calomels durch Sublimation als gelbgrünes, in Wasser, Säuren und Alkalien unlösliches Pulver.

Sesquiplatincyanür — Ꞓy$_3$ Pt$_2$; oder Ꞓy Pt, 2 Ꞓy pt — ist ebenfalls nur in Verbindungen bekannt.

Das Kalisalz — Ꞓy$_3$ Pt$_2$, 2 Ꞓy K + 6 aq.; oder Ꞓy Pt, 2 Ꞓy pt, 2 Ꞓy K + 6 aq. — scheidet sich beim Durchleiten von Chlor durch eine concentrirte Lösung des Platincyankaliums in kupferrothen Nadeln aus, welche die Flüssigkeit zu einem Magma gestehen machen. In Wasser sind sie sehr leicht, in Alkohol nicht löslich; in der Wärme und schon bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume verlieren sie Wasser und zersetzen sich theilweise.

Chromcyanür — Ꞓy Cr — scheint der weisse Niederschlag zu sein, den Cyankalium in einer Chromchlorürlösung hervorbringt. — Aus Chromoxydsalzen fällt Cyankalium erst weisses, dann blaugrau werdendes Chromcyanid — 3 Ꞓy cr **) (Ꞓy$_3$ Cr$_2$). — Die Lösung des Chromoxydhydrats in Kali mit Blausäure versetzt liefert gelbe Krystalle von Chromicyankalium, 3 Ꞓy cr, 3 Ꞓy K, aus deren Lösung salpetersaures Silberoxyd Chromicyansilber als weissen Niederschlag fällt. Wird dieses in Wasser vertheilt und Schwefelwasserstoff hindurch geleitet, so liefert das Filtrat beim Verdunsten im leeren Raum Krystalle von Chromicyanwasserstoffsäure 3 Ꞓy cr, 3 Ꞓy H. —

Cobaltcyanür. In einer Cobaltlösung bringt Cyankalium einen fleischfarbenen Niederschlag hervor, der im Ueberschuss des Cyankaliums löslich ist und beim Verdunsten der Lösung unter Sauerstoffaufnahme Krystalle von Cobalticyankalium — 3 Ꞓy co, ***) 3 Ꞓy K (Ꞓy$_3$ Co$_2$, 3 Ꞓy K) — liefert,

2 Ꞓy Co + 4 Ꞓy K + O = 3 Ꞓy co, 3 Ꞓy K + K O.

Cobalticyanwasserstoffsäure — 3 Ꞓy co, 3 Ꞓy H + aq. (Ꞓy$_3$ Co$_2$, 3 Ꞓy H + aq.). Cobalticyankupfer wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat verdunstet, oder das Kalisalz mit Schwefelsäure erhitzt und mit absolutem Alkohol die Cobalticyanwasserstoffsäure ausgezogen. Kleine farblose zerfliessliche Krystalle, in Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Von Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser werden sie selbst in der Siedhitze nicht zerlegt.

Cobalticyankalium — 3 Ꞓy co, 3 Ꞓy K. — Die Lösung des Cobaltcyanürs in Cyankalium bei Luftabschluss gekocht geht unter Wasserstoffentwickelung, bei Luftzutritt unter Sauerstoffabsorption, in diese Verbindung über. — In Wasser schwer, in Alkohol nicht lösliche gelbliche Krystalle, die in der Hitze unter Zersetzung schmelzen und deren Lösung durch überschüssige Salpetersäure oder Schwefelsäure zerlegt wird.

Das Ammoniaksalz — 3 Ꞓy co, 3 Ꞓy (N H$_4$) + aq. — Natronsalz — 3 Ꞓy co, 3 Ꞓy Na + 4 aq. — Barytsalz — 3 Ꞓy co, 3 Ꞓy Ba + 22 aq. — und Bleisalz — 3 Ꞓy co, 3 Ꞓy Pb + 4 aq. — erhält man durch Lösen der kohlensauren Salze in Cobalticyanwasserstoffsäure; das Cobaltsalz — 3 Ꞓy co, 3 Ꞓy Co + 14 aq. — Kupfersalz — 3 Ꞓy co, 3 Ꞓy Cu + 7 aq. — und Silbersalz — 3 Ꞓy co, 3 Ꞓy Ag — sind Niederschläge, welche das Cobalticyankalium aus Cobalt-, Kupfer- und Silberlösungen fällt; das Nickelsalz — 3 Ꞓy co, 3 Ꞓy Ni + 12 aq. — wird durch überschüssige Cobalticyanwasserstoffsäure aus Nickellösung gefällt.

§. 98. Eisencyanür oder Eisencyanid sind bis jetzt in freiem Zustande nicht sicher bekannt, dagegen zahlreiche Verbindungen derselben mit andern Cyanüren. Die Doppelcyanüre, in welchen das dem Eisenoxydul — Fe O — entsprechende Cyanür — Ꞓy Fe — vorkommt, werden Ferrocyanüre, die, in denen das dem Eisenoxyd fe O (3 fe O = Fe$_2$O$_3$) entsprechende Cyanid — Ꞓy fe (3 Ꞓy fe = Ꞓy$_3$ Fe$_2$) — enthalten ist, Ferricyanüre genannt.

*) pt = $\frac{1}{2}$ Pt. **) cr = $\frac{2}{3}$ Cr. ***) co = $\frac{2}{3}$ Co.

Ferrocyanwasserstoffsäure — 2 Cy Fe, 4 Cy H. — Sie wird aus einer kalt gesättigten Lösung des Ferrocyankaliums durch rauchende Salzsäure gefällt, mit dieser Säure ausgewaschen, abgepresst und im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Aether scheidet sie ebenfalls aus der mit Salzsäure vermischten Ferrocyankaliumlösung. — Weisse, an der Luft blau werdende Krystalle, deren wässrige Lösung beim Kochen Blausäure entwickelt und einen weissen Niederschlag absetzt.

Durch Sättigen der Ferrocyanwasserstoffsäure mit den Oxyden oder Kochen des Berlinerblaus mit den Oxyden und Wasser können viele Ferrocyanüre dargestellt werden.

Ferrocyanammonium — 2 Cy Fe, 4 Cy (NH_4) + 6 aq. — wird durch Sättigen der Säure mit Ammoniak und Verdunsten der Lösung in gelben Krystallen erhalten.

Ferrocyankalium (Blutlaugensalz) — 2 Cy Fe, 4 Cy K + 6 aq. — Dieses wichtige Salz wird fabrikmässig durch Schmelzen stickstoffhaltiger organischer Materien oder der daraus gewonnenen Kohle mit Potasche und Eisen dargestellt. Die geschmolzene Masse wird ausgelaugt und zur Krystallisation verdunstet. Man hat auch versucht, den atmosphärischen Stickstoff zur Bereitung des Ferrocyankaliums zu benutzen (siehe §. 90).

Da das Ferrocyankalium sich beim Schmelzen in Cyankalium und Kohleneisen zerlegt, so kann dieses in der geschmolzenen Masse nicht fertig gebildet sein und in der That hat man bei Versuchen im Kleinen mit Weingeist aus der Schmelze alles Cyankalium auslaugen können, so dass der Rückstand an Wasser kein Ferrocyankalium mehr abgab. Das beim Schmelzen zugesetzte Eisen wird in Schwefeleisen übergeführt, welches den Schwefel aus dem schwefelsauren Kali der rohen Potasche nimmt; das Schwefeleisen setzt sich dann mit einem Theil des Cyankaliums in Schwefelkalium und Eisencyanür um, und dieses vereinigt sich mit dem Rest des Cyankaliums zu Ferrocyankalium.

Versuche in grossem Maasstabe ausgeführt haben jedoch ein anderes Resultat gegeben; schwacher Alkohol entzog der Schmelze nur wenig Cyankalium, und der Rückstand mit Wasser behandelt lieferte so viel Blutlaugensalz, als ohne vorhergehende Behandlung mit Weingeist erhalten wird.

Im Kleinen kann das Ferrocyankalium durch Kochen des Berlinerblaus mit Kalilauge erhalten werden. —

Gelbe, zähe Krystalle, die bei 100° das Wasser verlieren, in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich sind. Sie schmelzen unter Rothglühhitze und zerlegen sich in Cyankalium, Kohleneisen und Stickgas; hat die Luft Zutritt, oder sind leicht reducirbare Oxyde zugegen, so entsteht cyansaures Kali. Chlor in die Lösung geleitet bildet Ferrocyankalium, mit Salpetersäure gekocht entsteht dieselbe Verbindung und Nitroferricyankalium (§. 100).

Concentrirte Schwefelsäure entwickelt in der Wärme Kohlenoxyd (§. 78), verdünnte Schwefelsäure Blausäure (§. 93). Das Salz mit Schwefel geschmolzen wird in Schwefelcyankalium verwandelt.

Das Blutlaugensalz dient zur Darstellung der meisten übrigen Cyanverbindungen und die Lösung wird als Reagenz auf viele Metalle benutzt.

Natronsalz	— 2 Cy Fe, 4 Cy Na + 24 aq.;	sind löslich u. krystallisirbar.
Barytsalz	— 2 Cy Fe, 4 Cy Ba + 12 aq.;	
Kalksalz	— 2 Cy Fe, 4 Cy Ca + 24 aq.;	
Strontiansalz	— 2 Cy Fe, 4 Cy Sr + 30 aq.;	
Magnesiasalz	— 2 Cy Fe, 4 Cy Mg + 24 aq.	

Beim Vermischen der heissen concentrirten Lösungen von Ferrocyankalium mit Chlorbarium oder Chlorcalcium erhält man beim Erkalten Krystalle von 2 Cy Fe, $\left\{\begin{matrix}2\,Cy\,Ba\\2\,Cy\,K\end{matrix}\right.$ + 6 aq. oder 2 Cy Fe, $\begin{matrix}2\,Cy\,Ca\\2\,Cy\,K\end{matrix}$ + 6 aq. — In **Zinklösung** bringt Ferrocyankalium einen weissen — 2 Cy Fe, 4 Cy Zn + 6 aq., in **Nickellösung** einen grünlichen, in **Cobaltlösung** einen grüngelblichen, in **Mangan-** und **Wismuthlösung** einen weissen, in **Bleilösung** einen weissen —

2 ȻyFe, 4 ȻyPb + 6 aq. —, in **Silberlösung** einen ebenfalls weissen — 2 ȻyFe, 4 ȻyAg — Niederschlag hervor. Ferrocyankaliumlösung zur **Kupferlösung** gefügt, bringt einen braunen — 2 ȻyFe, 4 ȻyCu + 9 aq., diese Lösung in jene gegossen einen rothen Niederschlag — 2 ȻyFe, $\left\{\begin{matrix}2\ \text{Ȼy Cu}\\ 2\ \text{Ȼy K}\end{matrix}\right.$ + 4 aq. hervor.

Der bei Darstellung der Blausäure aus Blutlaugensalz und verdünnter Schwefelsäure bleibende weisse Rückstand hat die Zusammensetzung 2 Ȼy Fe, $\left\{\begin{matrix}2\ \text{Ȼy Fe}\\ 2\ \text{Ȼy K}\end{matrix}\right.$; an der Luft und in Berührung mit oxydirenden Substanzen — Salpetersäure oder Chlorwasser — färbt es sich blau und geht in die Verbindung 2 Ȼy Fe, $\left\{\begin{matrix}3\ \text{Ȼy fe}\\ \text{Ȼy K}\end{matrix}\right.$ + 4 aq. über,

$$2\ \text{Ȼy Fe}, \left\{\begin{matrix}2\ \text{Ȼy Fe}\\ 2\ \text{Ȼy K}\end{matrix}\right. + \text{O} = \text{KO} + 2\ \text{Cy Fe}, \left\{\begin{matrix}3\ \text{Ȼy fe}\\ \text{Ȼy K}\end{matrix}\right.$$

Beim Behandeln der Verbindung 2 Ȼy Fe, $\left\{\begin{matrix}2\ \text{Ȼy Fe}\\ 2\ \text{Ȼy K}\end{matrix}\right.$ mit Kali scheidet sich Eisenoxydul ab und in der Lösung bleibt Ferrocyankalium. — Die blaue Verbindung 2 Ȼy Fe, $\left\{\begin{matrix}3\ \text{Ȼy Fe}\\ \text{Ȼy K}\end{matrix}\right.$ scheidet beim Kochen mit Kali Eisenoxyd ab, während ebenfalls Ferrocyankalium gelöst bleibt. Kocht man sie dagegen mit einer Ferrocyankaliumlösung, so werden Ferricyankalium und die weisse Verbindung 2 Ȼy Fe, $\left\{\begin{matrix}2\ \text{Ȼy Fe}\\ 2\ \text{Ȼy K}\end{matrix}\right.$ gebildet.

$$2\ \text{Ȼy Fe}, \left\{\begin{matrix}3\ \text{Ȼy fe}\\ \text{Ȼy K}\end{matrix}\right. + 2\ \text{Ȼy Fe}, 4\ \text{Ȼy K} = \underbrace{3\ \text{Ȼy fe}, 3\ \text{Ȼy K}}_{\text{Ferricyankalium.}} + \text{Ȼy Fe}, \left\{\begin{matrix}2\ \text{Ȼy Fe}\\ 2\ \text{Ȼy K}\end{matrix}\right.$$

Der blaue Niederschlag, welchen Ferrocyankalium in einer Eisenoxydlösung hervorbringt — 3 ȻyFe, 4 Ȼy fe + 12 aq. — ist in dem im Handel vorkommenden **Berlinerblau**, gemengt mit Thonerde, Kreide, Gyps u. s. w. enthalten; es hängt ihm ausserdem immer etwas Ferrocyankalium an, das schwierig durch Auswaschen zu entfernen ist. Ganz rein erhält man dieses Berlinerblau durch Fällung der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Eisenchlorid. Nach dem Trocknen ist es eine dunkelblaue, dichte Masse, beim Reiben kupferfarben werdend, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, nur Oxalsäure löst es mit blauer Farbe; auch von weinsaurem Ammoniak wird es gelöst. Von concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure wird es zersetzt; mit Kalilauge gekocht wird Eisenoxydhydrat abgeschieden und Ferrocyankalium bleibt in Lösung. In der Wärme verliert es Wasser und etwas Blausäure, in höherer Temperatur entwickelt es Kohlensäure, Ammoniak und Cyanammonium; mit einem glühenden Körper berührt verbrennt es wie Zunder.

§. 99. **Ferricyanwasserstoffsäure.** 3 ȻyFe, 3 ȻyH: — Das Bleisalz wird mit der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat in gelinder Wärme verdunstet. Bräunliche, leicht veränderliche Krystalle.

Ferricyankalium (Rothes Blutlaugensalz) 3 Ȼyfe, 3 ȻyK. — Durch eine Ferricyankaliumlösung wird so lange Chlor geleitet, bis eine Probe Eisenoxydsalze nicht mehr blau fällt und darauf zur Krystallisation verdunstet. (Ueberschüssiges Chlor fällt eine grüne Verbindung; siehe unten);

$$2\ \text{Ȼy Fe}, 4\ \text{Ȼy K} + \text{Ȼl} = 3\ \text{Ȼy fe}, 3\ \text{Ȼy K} + \text{K Ȼl}.$$

Grosse rothe Krystalle an der Luft unveränderlich, in Wasser leicht mit gelbbrauner Farbe, in Alkohol nicht löslich. An der Flamme brennen sie unter Funkensprühen, im Tiegel erhitzt entwickeln sie Cyan und lassen einen grauschwarzen porösen Rückstand, welchem Wasser Cyankalium und Ferrocyankalium entzieht. Beim Kochen mit Salzsäure scheidet sich Berlinerblau ab. Chlor bringt einen grünen Niederschlag in der Lösung hervor. Zugleich mit kaustischem Kali

angewandt ist es ein kräftiges Oxydationsmittel und wird dabei selbst in Ferrocyankalium verwandelt; z. B. scheidet sich aus einer kalischen Bleilösung beim Kochen mit Ferricyankalium Bleisuperoxyd ab,

$$2\,(3\,\text{Cy fe},\,3\,\text{Cy K}) + 2\,\text{KO} + 2\,\text{PbO} = 2\,(2\,\text{Cy Fe},\,4\,\text{Cy K}) + 2\,\text{PbO}_2.$$

Ferricyankalium — Ferrocyankalium.

Ferricyanammonium, 3 Cy fe, 3 Cy (NH_4) + 6 aq. — Ferricyannatrium — 3 Cy fe, 3 Cy Na + 2 aq. — und andre lösliche Ferricyanverbindungen erhält man mittelst Chlor aus den entsprechenden Ferricyanverbindungen. Aus den meisten Metallsalzlösungen fällt Ferricyankalium unlösliche, gelb, grün oder braun gefärbte Ferricyanverbindungen.

In einer Eisenoxydullösung bringt Ferricyankalium einen blauen Niederschlag — 3 Cy fe, 3 Cy Fe + 3 aq. — hervor, der unter dem Namen Turnhulls Blau bekannt ist und häufig mit dem Berlinerblau verwechselt wird. Um ihn vollkommen von Kali zu befreien, muss er einige Zeit mit dem überschüssigen Eisensalz digerirt werden; beim vollkommenen Trocknen verliert er etwas Blausäure.

Wird der Niederschlag mit kaustischem Kali erwärmt, so scheidet sich Eisenoxyduloxyd ab und in Lösung bleibt Ferrocyankalium.

$$3\,\text{Cy fe},\,3\,\text{Cy Fe} + 4\,\text{KO} = 2\,\text{Cy Fe},\,4\,\text{Cy K} + \text{FeO},\,3\,\text{feO}\ (= \text{FeO},\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

Turnhulls Blau — Ferrocyankalium.

Der grüne Niederschlag, welchen überschüssiges Chlor in einer Ferro- oder Ferricyankaliumlösung hervorbringt, hat die Zusammensetzung

$$3\,\text{Cy fe},\,\begin{Bmatrix}\text{Cy Fe}\\ 2\,\text{Cy fe}\end{Bmatrix} + x\ \text{aq.};$$

zur Entfernung des etwa beigemengten Eisenoxyds oder Berlinerblaus kocht man ihn mit concentrirter Salzsäure aus. Kali zerlegt ihn unter Abscheidung von Eisenoxyd und Bildung von Ferro- und Ferricyankalium.

§. 100. Eine Lösung von Ferricyanwasserstoffsäure absorbirt reichlich Stickoxydgas und geht unter Blausäureentwicklung in Nitroferricyanwasserstoffsäure über;

$$3\,\text{Cy fe},\,3\,\text{Cy H} + \text{NO}_2 = \text{Cy H} + 3\,\text{Cy fe},\,2\,\text{Cy H},\,\text{NO}_2.$$

Ferricyanwasserstoffsäure. — Nitroferricyanwasserstoffsäure.

Die Salze erhält man durch Einwirkung der Salpetersäure auf die Ferricyanüre oder Ferrocyanüre.

Nitroferricyanwasserstoffsäure (Nitroprussidwasserstoffsäure) 3 Cy fe, 2 Cy H, NO_2 + 1 aq. — Das Silbersalz wird mit Salzsäure zerlegt und das Filtrat im leeren Raume verdunstet. Rothe, zerfliessliche Krystalle.

Die Nitroferricyanüre besitzen meistens eine tief rothe Farbe; in der Lösung eines Schwefelmetalls bringen sie eine schöne aber wenig beständige Purpurfärbung hervor, woran man die geringste Menge eines Sulfürs oder Nitroferricyanürs erkennen kann.

Nitroferricyannatrium 3 Cy fe, 2 Cy Na, NO_2 + 4 aq. — Ferrocyankalium wird so lange mit mässig verdünnter Salpetersäure gekocht, bis eine Probe Eisenoxydulsalze nicht mehr blau fällt; es entwickeln sich bei dieser Operation Cyan und Blausäure. Beim Erkalten krystallisirt eine grosse Menge Salpeter heraus, von welchem man die Mutterlauge abgiesst und mit Soda (oder mit Potasche, wenn das Kalisalz dargestellt werden soll) neutralisirt, aufkocht und vom etwa gebildeten Niederschlage abfiltrirt; durch Krystallisation muss das Nitroferricyannatrium vom salpetersauren Salze getrennt werden.

Grosse, luftbeständige, rubinfarbige Krystalle. Die Lösung dem Sonnenlicht ausgesetzt, entwickelt Stickoxyd und lässt Berlinerblau fallen.

Nitroferricyankalium $3\,Cyfe, 2\,CyK, NO_2$ — ist leichter löslich, als das Natronsalz; Nitroferricyanbarium $3\,Cyfe, 2\,CyBa, NO_2$ — wird durch Kochen des Kupfersalzes mit Barytwasser gewonnen; Nitroferricyankupfer ist ein grüner Niederschlag, den lösliche Nitroferricyanüre in Kupfersalzen hervorbringen; Nitroferricyansilber $3\,Cyfe, 2\,CyAg, NO_2$ — ist ein fleischfarbener Niederschlag, der auf gleiche Weise aus Silberlösung erhalten wird.

Cyansäure $CNHO_2 = CyHO_2$.

§. 101. In einer kleinen Retorte wird trockne Cyanursäure erhitzt und das Destillat in einer mit Eis gekühlten Vorlage aufgefangen.

$$\underset{\text{Cyanursäure}}{Cy_3H_3O_6} = \underset{\text{Cyansäure.}}{3\,CyHO_2}$$

Farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, von heftigem Geruch; der Dampf reizt die Augen zu Thränen. Ein Tropfen auf die Haut gebracht erregt eine schmerzhafte Entzündung. Bei 0° hält sich die Säure einige Zeit, einige Grade darüber verwandelt sie sich unter Wärmeentwickelung in unlösliche Cyanursäure (§. 103). Die ätherische Lösung lässt sich längere Zeit aufbewahren; mit Wasser in Berührung wird sie unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und Harnstoff zerlegt,

$$CNHO_2 + 2\,HO = CO_4 + NH_3.$$

Wird über trockenes cyansaures Kali Salzsäuregas geleitet, so entsteht eine Verbindung von Cyansäure mit Salzsäure — $CyHO_2, HCl$. —; eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die bei 0° sich unverändert hält, sich bei etwas höherer Temperatur in unlösliche Cyanursäure, Salmiak, Kohlensäure und Salzsäure und mit Wasser unter Entwickelung von Salzsäure zerlegt.

Die Cyansäure ist einbasisch, ihre Salze sind nach der Formel $\left.\begin{matrix}Cy\\M\end{matrix}\right\}O_2$ zusammengesetzt.

Cyansaure Salze entstehen durch Oxydation aus einigen Cyanüren; ein Gemenge von cyansaurem Salze und Cyanür bildet sich beim Erhitzen der kohlensauren Alkalien in Cyangas oder beim Einleiten desselben in wässrige Lösungen der kaustischen Alkalien.

Die cyansauren Salze entwickeln beim Uebergiessen mit einer Säure Kohlensäure, die einen stechenden Geruch von etwas beigemengter Cyansäure besitzt; in der Lösung befindet sich ein Ammoniaksalz.

Cyansaures Ammoniumoxyd $Cy(NH_4)O_2$. Werden Ammoniakgas und Cyansäuredämpfe zusammengeleitet, so erhält man eine weisse krystallinische Masse, die alle Eigenschaften des cyansauren Ammoniumoxyds besitzt. In Wasser ist sie leicht löslich, entwickelt mit Kali Ammoniak, mit Säuren Kohlensäure, der etwas Cyansäure beigemengt ist. Beim längeren Stehen der wässrigen Lösung oder beim Erwärmen derselben macht Kali kein Ammoniak, Säuren keine Kohlensäure mehr frei und nach dem Verdunsten bleiben Krystalle von Harnstoff (§. 124).

Cyansaures Kali $CyKO_2$. — Cyankalium wird mit oxydirenden Substanzen erhitzt. — In einen Tiegel bringt man 8 Theile entwässertes Blutlaugensalz und 3 Theile Potasche zum Schmelzen, trägt in die geschmolzene Masse in kleinen Portionen 14 Theile Mennige und giesst das Salz klar von dem Bodensatz (Blei und Eisen) ab. Das gepulverte Salz wird aus heissem Weingeist umkrystallisirt. — Ammelin, Ammelid und Melamin verwandeln sich mit schmelzendem Kali in cyansaures Kali.

Aus heisser alkoholischer Lösung in dem chlorsauren Kali ähnlichen Blättern anschiessend, in feuchter Luft allmälig in Ammoniak und kohlensaures Kali übergehend; in Wasser ist es leicht löslich, die Lösung zersetzt sich, besonders rasch in der Wärme, auf gleiche Weise. Es schmilzt leicht beim Erhitzen; ist es dabei mit leicht reducirbaren Oxyden in Berührung, so wird es in kohlensaures Kali übergeführt.

Cyansaurer Baryt bildet Nadeln; cyansaures Bleioxyd $CyPbO_2$ — ist ein weisser, bald krystallinisch werdender Niederschlag; cyansaures Silberoxyd $CyAgO_2$ — ebenfalls ein weisser, in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslicher Niederschlag; es bildet sich auch beim Abdampfen einer Harnstofflösung mit salpetersaurem Silberoxyd.

Cyanursäure $C_3N_3H_3O_6 + 4$ aq. $= Cy_3H_3O_6 + 4$ aq.

§. 102. Sie wird durch Schmelzen des Harnstoffs erhalten,

$$\underset{\text{Harnstoff.}}{3\,(CH_4N_2O_2)} = \underset{\text{Cyanursäure.}}{C_3N_3H_3O_6} + 3\,NH_3.$$

Harnstoff wird so lang über seinen Schmelzpunkt erhitzt, als noch Ammoniak entweicht; den trocknen weissen Rückstand löst man in heisser Kalilauge, fällt die Cyanursäure mit Salzsäure und reinigt sie durch Krystallisation aus heissem Wasser. — Oder man leitet über geschmolzenen Harnstoff trockenes Chlorgas und wäscht aus dem Rückstande mit kaltem Wasser den gebildeten Salmiak aus. — Oder es wird salzsaurer Harnstoff, den man durch Ueberleiten von Salzsäuregas über gepulverten Harnstoff erhält, auf 145° erhitzt; er zersetzt sich mit Heftigkeit unter Salmiakentwickelung, wobei die Temperatur auf 200° steigt; der Rückstand in heissem Wasser gelöst, liefert beim Erkalten farblose Krystalle der Cyanursäure. — Sie entsteht auch beim Kochen des Melamins, Ammelids und Ammelins mit Schwefelsäure, bei trockner Destillation der Harnsäure, beim Behandeln des heissen Chlorcyans mit Kali u. s. w.

Durchsichtige Krystalle, die an der Luft unter Verlust des Wassers undurchsichtig werden, ohne Geruch sind, schwach sauer schmecken und Lackmus röthen. In 40 Thl. kaltem Wasser, in weniger heissem Wasser und Alkohol sind sie löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Cyanursäure und wird durch Wasser wieder gefällt; aus heisser Salzsäure oder Salpetersäure schiesst sie beim Erkalten in wasserfreien Krystallen an; bei anhaltendem Kochen mit starken Säuren wird sie in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt.

Beim Erhitzen geht sie in Cyansäure über. Die Lösung der Cyanursäure bringt in einer ammoniakalischen Kupferlösung einen violetten Niederschlag hervor.

Die Cyanursäure ist dreibasisch, sie kann also drei Reihen von Salzen bilden:

$$\underset{\text{Cyanursäure.}}{\left.\begin{matrix}Cy_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6},\quad \left.\begin{matrix}Cy_3\\H_2M\end{matrix}\right\}O_6,\quad \left.\begin{matrix}Cy_3\\HM_2\end{matrix}\right\}O_6,\quad \left.\begin{matrix}Cy_3\\M_3\end{matrix}\right\}O_6.$$

Fast alle cyanursauren Salze sind schwerlöslich; Säuren scheiden aus ihnen Cyanursäure ab; die cyanursauren Alkalien entwickeln beim Schmelzen Cyansäure, cyansaures Ammoniak und Stickgas und verwandeln sich in cyansaure Salze.

Cyanursaures Kali. $Cy_3H_2KO_6$. — Eine heisse gesättigte Lösung der Cyanursäure wird mit einer zur Neutralisation unzureichenden Menge Kali versetzt; glänzende, in Wasser wenig lösliche Krystalle. Es scheidet sich auch aus einer concentrirten Lösung von cyansaurem Kali ab, wenn Essigsäure in

kleinen Portionen zugesetzt wird. — $Cy_3 H K_2 O_6$ — wird aus der Lösung des vorigen Salzes in kaustischem Kali durch Weingeist gefällt; weisse Nadeln.

Cyanursaures Bleioxyd $Cy_3 Pb_3 O_6 + 3$ aq. — Basisch essigsaures Bleioxyd fügt man tropfenweise zu einer kochenden Cyanursäurelösung, letztere im Ueberschuss lassend. Schwerer krystallinischer Niederschlag; bei 200° verliert es nur 1 Aeq. aq. und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Cyanursaures Silberoxyd. $Cy_3 H Ag_2 O_6$. — Man vermischt heisse Lösungen von essigsaurem Silberoxyd und Cyanursäure. Krystallinischer, in Wasser unlöslicher, am Lichte sich nicht schwärzender Niederschlag. Bei 200° verliert er nichts am Gewicht, in noch höherer Temperatur zersetzt er sich. — $Cy_3 Ag_3 O_6 +$ aq. — Zu einer kochenden ammoniakalischen Lösung der Cyanursäure wird Silberlösung gefügt. Weisser krystallinischer Niederschlag, der bei 300° violet wird, ohne sein Wasser zu verlieren.

Cyanursaures Ammoniumoxyd, $Cy_3 H_2 (NH_4) O_6 + 2$ aq. — weisse Prismen. Cyanursaures Natron krystallisirt nicht. Cyanursaurer Baryt $Cy_3 H_2 Ba O_6 + 2$ aq. — Prismen, die sich nach Zusatz von Barytwasser zu heisser Cyanursäurelösung beim Erkalten abscheiden. $Cy_3 H Ba_2 O_6 + 3$ aq. — wird durch Ammoniak aus den heiss gemischten Lösungen von Cyanursäure und Chlorbarium als krystallinisches Pulver gefällt. Cyanursaures Cuprammonium $Cy_3 H (N H_3 Cu)_2 O_6$ — heisse verdünnte Lösungen von Cyanursäure in Ammoniak und Kupfervitriol in Ammoniak werden vermischt. Schön violette, in Wasser vollkommen unlösliche Krystalle. $Cy_3 H_2 (NH_3 Cu) O_6$ ist ein violetter Niederschlag, den Cyanursäure in einer ammoniakalischen Kupferlösung hervorbringt.

§. 103. Unlösliche Cyanursäure oder Cyamelid. — Man hat so den weissen, amorphen, in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren unlöslichen Körper genannt, in welchen sich die Cyansäure beim Aufbewahren verwandelt. Er entsteht auch aus einigen cyansauren Salzen beim Behandeln mit concentrirten Säuren z. B. aus cyansaurem Kali beim Zusammenreiben mit rauchender Schwefelsäure oder Salpetersäure, mit krystallisirter Oxalsäure oder Weinsäure. — Beim Erhitzen verflüchtigt sich das Cyamelid in Form von Cyansäure; concentrirte Schwefelsäure zersetzt es in der Wärme in Kohlensäure und Ammoniak; Kali löst es leicht, beim Verdunsten bleibt cyanursaures Kali.

Sulfocyansäure (Rhodanwasserstoffsäure) $CNHS_2 = CyHS_2$.

§. 104. Sulfocyanüre bilden sich beim Schmelzen einiger Cyanüre oder Ferrocyanüre mit Schwefel, oder stickstoffhaltiger Kohle mit Schwefelkalium; beim Kochen einer Cyankaliumlösung mit Schwefel, beim Erhitzen von Schwefelkalium in Cyangas; wenn Lösungen von Cyanquecksilber und zweifach Schwefelkalium vermischt, oder Cyanwasserstoffsäure mit mehrfach Schwefelammonium erwärmt wird; mit Schwefelwasserstoff gesättigte Blausäure bildet beim Stehen an der Luft Sulfocyansäure. — Aus mehreren Derivaten des Schwefelkohlenstoffs bildet sich diese Säure, ferner bei Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die ammoniakalische Lösung des Knallkupfers. Im Speichel, in den flüchtigen Oelen mehrerer Cruciferen z. B. Senföl, sind Sulfocyanverbindungen enthalten.

Die wasserfreie Säure erhält man durch Zerlegung des trocknen Sulfocyanquecksilbers mit trockenem Salzsäure- oder Schwefelwasserstoffgas als farbloses, in der Kälte erstarrendes Oel, das sich jedoch bald in Cyanwasserstoffsäure und Persulfocyansäure (§. 106) zersetzt.

Zur Darstellung der wässrigen Säure zerlegt man in Wasser vertheiltes Sulfocyansilber oder Sulfocyanquecksilber mit Schwefelwasserstoff.

Die wässrige Säure erstarrt unter 0°, riecht stechend, der Essigsäure ähnlich, schmeckt sauer und wirkt giftig; Eisenoxydsalze färbt sie intensiv roth. Beim Aufbewahren setzt sie allmälig Krystalle von Persulfocyansäure ab; dieselbe Verbindung entsteht beim Kochen und

ausserdem Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Blausäure und Ammoniak:

$$\left\{\begin{array}{l} 2\,(C_2NHS_2) + 4\,HO = CO_4 + CS_4 + 2\,NH_3 \\ \quad C_2NHS_2 + 4\,HO = CO_4 \quad 2\,HS \quad NH_3 \\ 3\,(C_2NHS_2) = CNH \quad C_2H_2N_2S_6 \end{array}\right\}$$

Persulfocyansäure.

Mit Schwefelwasserstoff gesättigt geht die Säure allmälig in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak über,

$$CNHS_2 + 2\,HS = CS_4 + NH_3.$$

Chlor und Salpetersäure fällen gelbes Persulfocyan, Zink entwickelt in gelinder Wärme mit der Säure Schwefelwasserstoff.

Die Sulfocyansäure erkennt man leicht an der rothen Färbung, welche sie in Eisenoxydsalzen hervorbringt.

Die Sulfocyansäure ist einbasisch, die Salze sind nach der Formel $\left.\begin{array}{l}Cy\\M\end{array}\right\}S_2$ zusammengesetzt. Die Sulfocyanüre verhalten sich gegen Eisensalze, wie die freie Säure. Verdünnte Säuren zerlegen in der Kälte die Verbindungen der Sulfocyansäure mit den Metallen nur dann, wenn letztere auch ein durch verdünnte Säuren zersetzbares Sulfür bilden, also nicht Sulfocyansilber, Sulfocyankupfer, oder Sulfocyanquecksilber. — Chlor oder Salpetersäure fällen aus den Lösungen der Sulfocyanüre Persulfocyan.

Sulfocyanammonium $Cy\,(NH_4)\,S_2$. — Blausäure wird mit Schwefel und Schwefelammonium digerirt, das Filtrat verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, bei dessen Verdunstung das Salz in Krystallen erhalten wird. — Sehr zerfliessliche und auch in Alkohol leicht lösliche Tafeln, die bei 145° schmelzen, bei 200° sich bräunen, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak entwickeln, während Melam oder Hydromellon zurückbleibt;

$$\underset{\text{Sulfocyanammonium}}{4\,Cy\,(NH_4)\,S_2} = CS_2 + 4\,HS_2 + 2\,NH_3 + 3\,\underset{\text{Melam}}{NH_2\,Cy};$$

$$\underset{\text{Melam}}{6\,NH_2\,Cy} = 3\,\underset{\text{Hydromellon.}}{NHCy_2} + 3\,NH_3.$$

Sulfocyankalium $CyKS_2$. — In einem Tiegel werden 46 Thl. entwässertes Blutlaugensalz, 17 Thl. kohlensaures Kali und 32 Thl. Schwefel erhitzt, bis die Masse ruhig fliesst und zuletzt gelinde geglüht; die erkaltete und pulverisirte Masse kocht man mit Weingeist aus, aus dem nach der Concentration grosse Nadeln des Sulfocyankaliums anschiessen. Wird nicht stark genug erhitzt, so bleibt ein Theil des Ferrocyankaliums unzersetzt, erhitzt man zu stark, so wird Mellonkalium (§. 122) gebildet.

Lange, zerfliessliche und in kochendem Alkohol sehr lösliche Nadeln; die wässrige Lösung zersetzt sich mit der Zeit, schneller beim Kochen unter Ammoniakentwickelung. Bei Luftabschluss kann es ohne Zersetzung geschmolzen werden, an der Luft erhitzt, geht es in schwefelsaures Salz über; ist das Salz feucht, so entwickelt sich kohlensaures Ammoniak und es verwandelt sich in ein Sulfür.

Wird trockenes Chlor über das schmelzende Salz geleitet, so entweichen Chlorschwefel, festes Chlorcyan und andere Producte, und im Rückstande bleibt Chlorkalium und ein gelbes Pulver.

Die concentrirte wässrige Lösung des Schwefelcyankaliums löst Chlorsilber, Cyansilber und Sulfocyansilber.

Die Verbindungen $CyNaS_2$; $CyBaS_2 + 2$ aq.; $CyCnS_2 + 3$ aq.; $CyMyS_2 + 4$ aq.; $CyZnS_2$, sind leicht löslich; — $CyCdS_2$ bildet weisse, schwer lösliche, $CyPbS_2$ gelbe, unlösliche Krystalle. — $CyCu_2S_2$, weisses Pul-

ver, das Sulfocyankalium aus einer Mischung von Kupfervitriol und Eisenvitriol fällt; $CyCuS_2$, schwarzer, krystallinischer Niederschlag beim Vermischen von concentrirten Sulfocyankalium und überschüssigem Kupferoxydsalzlösungen entstehend; es wird von concentrirter Sulfocyankaliumlösung aufgenommen und Wasser fällt daraus eine gelbe Verbindung $CyCuS_2$, $CyCu_2S_2$. — $CyAgS_2$, weisser Niederschlag, in Ammoniak löslich und daraus in Krystallen anschiessend; löst sich in Sulfocyankalium, woraus beim Verdunsten über Schwefelsäure Krystalle — $CyKS_2$, $CyAgS_2$ — erhalten werden. — $CyHgS_2$ ist ein weisser Niederschlag, der beim Erhitzen sich stark aufbläht; $CyHgS_2$ weisser krystallinischer Niederschlag. — Eisenoydhydrat löst sich in Sulfocyansäure mit blutrother Farbe, nach dem Abdampfen bleibt eine fast schwarze, nicht krystallinische zerfliessliche Masse. Sulfocyanürlösungen zu Eisenoxydlösungen gesetzt bringen dieselbe blutrothe Färbung hervor, die auf Zusatz von Alkalien verschwindet, weil das Eisenoxydhydrat gefällt wird, von Salzsäure nicht, dagegen von Salpetersäure zerstört wird. — Eisenoxydullösungen werden durch Sulfocyansäure blass blaugrün gefärbt.

Kaliumplatinchlorid löst sich in einer erwärmten Lösung des Schwefelcyankaliums mit carminrother Farbe und beim Erkalten scheiden sich eben so gefärbte Blättchen ab, deren Zusammensetzung $K, Pt, 3\,CyS_2$ ($KCyS_2$, $2\,ptCyS_2$?) ist. Die Lösung dieses Salzes giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelben ($HgCyS_2$, $2\,ptCyS_2$), mit Eisenvitriol einen schwarzen ($FeCyS_2$, $2\,ptCyS_2$), mit Silberlösung einen gelben ($AgCyS_2$, $2\,ptCyS_2$) Niederschlag. Die Ammoniumverbindung (NH_4S_2, $2\,ptCyS_2$) und Natriumverbindung erhält man durch Zersetzung der Kaliumverbindung mit den schwefelsauren Salzen dieser Basen in rothen Krystallen. Kaliumplatinchlorür in Schwefelkalium gelöst bildet rothe Krystalle von der Zusammensetzung $K, Pt, 2\,CyS_2$ ($KCyS_2$, $PtCyS_2$?), deren Lösung mit Silbersalz einen gelben Niederschlag ($AgCyS_2$, $PtCyS_2$) giebt.

Beide Verbindungen ($KCyS_2$, $2\,ptCyS_2$ und $KCyS_2$, $PtCyS_2$) verwandeln sich mit Ammoniak in gelbe Nadeln, welche NH_3Pt, CyS_2 sind.

Selenocyansäure $CHNSe_2$ — das in Wasser vertheilte Bleisalz wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die Säure zersetzt sich rasch unter Abscheidung von Selen. — Selencyankalium $CyKSe_2$. — Selen wird mit Ferrocyankalium geschmolzen, mit absolutem Weingeist die geschmolzene Masse ausgezogen und im leeren Raum zur Krystallisation gebracht. Zerfliessliche dem Sulfocyankalium ähnliche Krystalle. — $CyPbSe_2$ ist ein gelber Niederschlag, aus heissem Wasser in schönen gelben Krystallen anschiessend. — $CyAgSe_2$ krystallinischer an Luft sich schwärzender Niederschlag.

Persulfocyansäure (Ueberschwefelblausäure)

$$C_2H_2N_2S_6 = Cy_2H_2S_6$$

§. 106. Eine kalt gesättigte Lösung von Sulfocyankalium vermischt man mit dem 6- bis 8fachen Vol. Salzsäure und lässt sie 24 Stunden stehen; die ausgeschiedenen Krystalle wäscht man mit Wasser ab.

$$\underset{\text{Sulfocyans.}}{3\,(CyHS_2)} = \underset{\text{Blaus.}}{CyH} + \underset{\text{Persulfocyans.}}{Cy_2H_2S_6}.$$

In kaltem Wasser sind sie kaum löslich, aus heissem scheiden sie sich beim Erkalten in gelben Nadeln ab, in Weingeist und Aether sind sie löslich. Von Salzsäure und Salpetersäure werden sie beim Kochen in Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Schwefel zerlegt, kalte concentrirte Schwefelsäure löst sie, Wasser fällt sie aus der Lösung wieder.

Alkalien verwandeln sie allmälig in Sulfocyansäure und Schwefel,

$$Cy_2H_2S_6 = 2\,CyHS_2 + 2\,S.$$

Bei 200° entwickelt die Persulfocyansäure Schwefelkohlenstoff, dann Ammoniak und Schwefel, der Rückstand scheint aus Melam und Schwefel zu bestehen, und geht durch stärkere Hitze in Hydromellon über;

$$3\,(Cy_2\,H_2\,S_6) = 3\,C\,S_4 + \underset{\text{Melam}}{3\,N\,H_2\,Cy} + 6\,S;$$

$$6\,(N\,H_2\,Cy) = \underset{\text{Hydromellon.}}{3\,N\,H\,Cy_2} + 3\,N\,H_3.$$

Aus der heissen wässrigen Lösung der Persulfocyansäure fällt Bleizucker eine schön gelbe Verbindung — $Cy_2\,Pb_2\,S_6$ —; diese Lösung wird ausserdem von Lösungen des Silbers, Sublimats, Kupfervitriols, Zinnchlorürs und Platinchlorid mit gelber Farbe gefällt.

§. 107. Persulfocyan (sogenanntes Schwefelcyan) $C_3\,H\,N_3\,S_6 = Cy_3\,H\,S_6$. — Beim Behandeln von Sulfocyankaliumlösung mit Chlor oder verdünnter kochender Salpetersäure fällt diese Verbindung als orangefarbenes, amorphes Pulver, das in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich, Wasser fällt es unverändert. — Der trocknen Destillation unterworfen, entweichen Schwefelkohlenstoff und Schwefel und es bleibt Hydromellon,

$$\underset{\text{Persulfocyan}}{3\,Cy_3\,H\,S_6} = 3\,C\,S_4 + 6\,S + \underset{\text{Hydromellon.}}{3\,N\,H\,Cy_2}.$$

Von Kaliumsulfhydrat wird es mit Schwefelwasserstoffentwickelung gelöst, in der Lösung finden sich Sulfocyankalium, Schwefelkalium, Sulfomellonkalium und kohlensaures Kali,

$$\underset{\text{Persulfocyan}}{2Cy_3HS_6} + 3(K\,H\,S_2) + 4HO = 6HS + \underset{\text{Sulfocyankalium}}{2CyKS_2} + \underset{\text{Sulfomellonkalium.}}{Cy_3H_3KNS_4},\ CO_4 + 4S.$$

Kali löst das Persulfocyan, nach dem Kochen giebt die Lösung mit den Eisenoxydsalzen die Reaction der Sulfocyanüre und Salzsäure fällt dann ein gelbes Pulver (Hydrothiocyansäure. Parnell).

Chlorcyan.

§. 108. Durch Einwirkung des Chlors auf Blausäure oder Cyanquecksilber erhält man Verbindungen desselben mit Cyan, die gleiche procentische Zusammensetzung, aber bei 0° verschiedenen Agregatzustand besitzen 1, $Cy\,Cl$ ist gasförmig,

2, $Cy_2\,Cl_2$ „ flüssig,

3, $Cy_3\,Cl_3$ „ fest.

Die erste Verbindung entspricht der Cyansäure, die dritte der Cyanursäure.

Gasförmiges Chlorcyan — $Cy\,Cl$. — In eine gesättigte Lösung von Cyanquecksilber wird Chlorgas geleitet und das gebildete Chlorcyan durch Erwärmen ausgetrieben; man leitet es zur Entfernung des Wassers durch ein Chlorcalciumrohr und condensirt es in einem mit Eis und Kochsalz umgebenen Gefässe.

Das Chlorcyangas ist farblos, besitzt einen penetranten Geruch und reizt die Augen zu Thränen. Bei —18° krystallisirt es in langen Nadeln, die bei —15° schmelzen und bei —12° sieden; bei +12° wird es durch einen Druck von 4 Atmosphären flüssig. Wasser löst sein 25faches Vol. und die Lösung hält sich lange ohne Zersetzung; Alkohol löst sein 100faches, Aether sein 50faches Vol.

Wird es in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt, so verwandelt es sich mit der Zeit in festes Chlorcyan ($Cy_3\,Cl_3$).

Von wässrigem Kali wird es absorbirt, und verwandelt sich in Cyansäure und Salzsäure,

$$\text{€N€l} + 2\,\text{H O} = \text{€N H O}_2 + \text{H €l}.$$

Ammoniakgas bildet mit dem Chlorcyan Salmiak und Cyanamid,

$$\left.\begin{matrix}\text{€y}\\ \text{€l}\end{matrix}\right\} + \text{N}\left\{\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{€l}\end{matrix}\right\} + \text{N}\left\{\begin{matrix}\text{€y}\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right. .$$

Chlorcyan Ammoniak Salzsäure Cyanamid.

Mit einigen Chlorüren vereinigt sich das Chlorcyan. Wird es in Chlortitan geleitet, so scheiden sich gelbe, und unter 100° sublimirende Krystalle ab — $\text{€y €l}, 2\,\text{Ti €l}_2$ — die durch Wasser zersetzt werden. Mit Antimonchlorür bildet es eine weisse krystallinische, mit Eisenchlorid eine schwarze geschmolzene Verbindung.

§. 109. Flüssiges Chlorcyan $\text{€y}_2\,\text{€l}_2$. — Eine Verbindung dieses Chlorcyans mit Blausäure scheidet sich als leichtere Schicht beim Einleiten von Chlorgas in Blausäure von mittlerer Concentration, die auf 0° abgekühlt ist, ab; sobald das Chlor nicht mehr absorbirt wird, wäscht man mit etwas Eiswasser, bringt in die kaltgehaltene Flüssigkeit Quecksilberoxyd, dann Chlorcalcium uud destillirt das Chlorcyan in eine auf 0° erkältete Vorlage.

Farblose, leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser und wenig löslich darin; bei — 5° bis 6° krystallisirt sie, siedet bei 15°,5 und ist nicht brennbar. Das vollkommen reine Präparat lässt sich Jahre lang ohne Veränderung aufbewahren.

Die Verbindung des Chlorcyans mit Blausäure — $\text{€y}_2\,\text{€l}_2, \text{€y H}$ — ist ein brennbares Liquidum, das leichter als Wasser ist, nur in einer Mischung von fester Kohlensäure und Wasser erstarrt und bei 20° siedet. Durch eine grosse Menge Wasser wird ihm Blausäure entzogen, und mit Quecksilberoxyd zusammengebracht bildet letztere Cyanquecksilber. Die reine Verbindung verändert sich nicht beim Aufbewahren.

§. 110. Festes Chlorcyan $\text{€y}_3\,\text{€l}_3$. — Das gasförmige Chlorcyan geht mit der Zeit in dieses feste Chlorcyan über; es bildet sich auch, wenn wasserfreie Blausäure mit Chlorgas im Sonnenlicht zusammengebracht, oder durch die vorhin erwähnte Verbindung $\text{€y}_2\,\text{€l}_2, \text{€y H}$, oder endlich über geschmolzenes Sulfocyankalium Chlorgas geleitet wird.

Glänzende Nadeln oder Blättchen, von 1,32 spec. Gew. bei 140° schmelzend, und bei 190° siedend; das spec. Gew. des Dampfes ist 6,35. Es riecht nach Mäuseexcrementen, schmeckt nur schwach; löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Lösung im wässrigen Alkohol zersetzt sich rasch unter Wärmeentwickelung, wobei sich Salzsäure und Cyanursäure bilden,

$$\text{€y}_3\,\text{€l}_3 + 6\,\text{H O} = \underbrace{\text{€y}_3\,\text{H}_3\,\text{O}_6}_{\text{Cyanursäure.}} + 3\,\text{H €l}.$$

Kochendes Wasser und Kalilauge bringen dieselbe Zersetzung hervor. Von Ammoniak wird es in Salmiak und Chlorcyanamid (§. 120) verwandelt.

§. 111. **Bromcyan** $CyBr$. — Auf 2 Thl. Cyanquecksilber, die sich in einer kleinen tubulirten und mit Eis gekühlten Retorte befinden, giesst man 1 Thl. Brom und treibt durch gelindes Erwärmen das Bromcyan in die abgekühlte Vorlage. Lange Nadeln, über 16° schmelzend, bei + 15° schon verdampfend; das spec. Gew. des Dampfes ist 3,607, sein Geruch sehr durchdringend. In Wasser und Alkohol ist es löslich, mit wenigem Wasser bildet es eine krystallisirende Verbindung; in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure löst es sich ohne Veränderung, mit wässriger Kalilauge liefert es Cyankalium, Bromkalium und bromsaures Kali, mit Ammoniak Bromammonium und Cyanamid.

§. 112. **Jodcyan** CyJ. — Ein Thl. Cyanquecksilber erhitzt man mit 2 Thl. Jod, oder man kocht dieses Gemisch mit Wasser; wird Jod in concentrirter Cyankaliumlösung gelöst, so erstarrt diese beim Erhalten zu einer Krystallmasse, aus welcher durch gelinde Wärme das Jodcyan sublimirt wird. Es findet sich zuweilen im käuflichen Jod. Lange Nadeln, schwerer als Schwefelsäure, von heftigem Geruch, im Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und bei + 45° verdampfend.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Jodcyan langsam unter Abscheidung von Jod, von heisser Salzsäure und von Salpetersäure nicht zersetzt. Schwefelwasserstoffwasser verwandelt es in Blausäure und Jodwasserstoffsäure unter Abscheidung von Schwefel, Kali bildet damit Cyankalium, Jodkalium und jodsaures Kali; die wässrige Lösung mit Quecksilber geschüttelt bildet Jodquecksilber und entwickelt Cyangas. — Von Ammoniakgas wird das Jodcyan langsam in Cyanamid und Jodammonium verwandelt.

Cyanamide.

§. 113. Sie lassen sich vom Typus Ammoniak ableiten, in welchem 1, 2 oder 3 At. Wasserstoff durch Cyan vertreten sind:

$$N\begin{cases}Cy\\H\\H\end{cases} = CH_2N_2\,;\quad N\begin{cases}Cy\\Cy\\H\end{cases} = C_2HN_3\,;\quad N\begin{cases}Cy\\Cy\\Cy\end{cases} = C_3N_4\,;$$

Cyanamid, Dicyanamid, Tricyanamid.

unter einander und mit Cyansäure, Sulfocyansäure und Chlorcyan gehen sie Verbindungen ein. Alle diese Körper werden durch kochende Alkalien oder Säuren in Ammoniak und Cyansäure oder Cyanursäure verwandelt, die Chlor und Schwefel enthaltenden liefern zugleich noch Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffsäure.

Uebersicht der Cyanamide:

1.	Cyanamide	CH_2N_2	=	$NCyH_2$
	Melam und Melamin	$C_3H_6N_6$	=	$3\,NCyH_2$
	Ammelin	$C_3H_5N_5O_2$	=	$2\,NCyH_2,\ CyHO_2$
	Ammelid	$C_3H_4N_4O_4$	=	$NCyH_2,\ 2\,CyHO_2$
	Sulfomellonsäure	$C_3H_4N_4S_4$	=	$NCyH_2,\ 2\,CyHS_2$
	Chlorcyanamid	$C_3H_4N_5Cl$	=	$2\,NCyH_2,\ CyCl.$

2.	Dicyanamide	C_2HN_3	=	NCy_2H
	Hydromellon	$C_6H_3N_9$	=	$3NCy_2H$
	Mellonüre	$C_6HM_2N_9$	=	$2NCy_2M, NCy_2H$
	Cyamelursäure	$C_6H_4N_8O_4$	=	$2NCy_2H, 2CyHO_2$.
3.	Tricyanamide	C_3N_4	=	NCy_3
	Mellon	C_9N_{12}	=	$3NCy_3$.

§. 114. Cyanamid $NCyH_2$. — In wasserfreien mit Ammoniakgas gesättigten Aether wird gasförmiges Chlorcyan geleitet, vom ausgeschiedenen Salmiak filtrirt und aus dem Filtrat im Wasserbade der Aether abdestillirt. Es bleibt weisses, krystallisirendes Cyanamid zurück, das von Alkohol, Aether und Wasser leicht gelöst wird; die wässrige Lösung lässt beim Verdunsten einen fast unlöslichen Rückstand (Melamin?). Bei 40° schmilzt es, bis 150° erhitzt, wird es plötzlich fest und in Melamin verwandelt; mit mehreren Säuren geht es krystallisirende Verbindungen ein. Wird zur ätherischen Lösung des Cyanamids etwas Salpetersäure gefügt, so erhält man salpetersauren Harnstoff,

$$CN_2H_2 + 2HO = CN_2H_4O_2.$$
Harnstoff.

§. 115. Melam $3NCyH_2$. — Sulfocyanammonium oder ein Gemenge von 2 Thl. Salmiak und 1 Thl. Sulfocyankalium wird langsam erhitzt; es entwickeln sich Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und Schwefelammonium und es bleibt ein grauer Rückstand, der mit Kalilauge von mittlerer Concentration ausgekocht wird; aus dem Filtrat scheidet sich das Melam beim Erkalten als weisses Pulver ab, welches in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. In höherer Temperatur zerlegt es sich in Ammoniak und Hydromellon,

$$2(3NCyH_2) = 3NCy_2H + 3NH_3.$$
Hydromellon.

Von kochender Kalilauge wird es unter Ammoniakentwickelung gelöst, beim Erkalten scheidet sich Melamin ab und die Mutterlauge enthält Ammelin, Ammelid und Cyanursäure.

§. 116. Melamin $3NCyH_2$. — Es entsteht beim Kochen der vorigen Verbindung mit Kalilauge oder beim Erhitzen des Cyanamids auf 150°. — Farblose Krystalle, in kaltem Wasser wenig, mehr in heissem, nicht in Alkohol und Aether löslich; beim Erhitzen schmilzt es, entwickelt Ammoniak und lässt gelbes Hydromellon, das in höherer Temperatur zersetzt wird. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sich cyansaures Kali oder Mellonkalium,

$$3NCyH_2 + 3(KHO_2) = 3CyKO_2 + 3NH_3;$$
Cyans. Kali

$$2(3NCyH_2) + 2(KHO_2) = 2NCy_2K, NCy_2H + 3NH_3 + 4HO.$$
Mellonkalium.

Von heissen concentrirten Säuren wird es allmälig in Ammoniak, Ammelin, Ammelid und Cyanursäure verwandelt. Mit Säuren bildet es krystallisirende Salze. Salpetersaures Melamin $3NCyH_2, NHO_6$ lange Nadeln. Eine Verbindung $3NCyH_2, NAgO_6$ wird aus Silberlösung durch eine heisse Melaminlösung als krystallinischer Niederschlag gefällt.

§. 117. Ammelin $2NCyH_2, CyHO_2$. — Durch Einwirkung der Alkalien oder concentrirten Säuren auf Melam oder Melamin,

$$3NCyH_2 + 2HO = 2NCyH_2, CyHO_2 + NH_3;$$
Melam oder
Melamin

oder beim Lösen des Chlorcyanamids in Kali,

$$2NCyH_2, CyCl + 2HO = 2NCyH_2, CyHO_2 + HCl,$$
Chlorcyanamid

entsteht es; aus der kalischen Lösung wird es mit einer Säure gefällt, durch Darstellung der salpetersauren Verbindung aus dem Niederschlage gereinigt, und endlich durch Ammoniak aus dem Salze wieder abgeschieden. Es bildet weisse Krystalle, die nicht in Wasser, Alkohol und Aether, dagegen in den Alkalien und den meisten Säuren löslich sind. In höherer Temperatur zerlegt es sich in Hydromellon, Cyanursäure und Ammoniak,

$$3(2\,N\,Cy\,H_2,\ Cy\,H\,O_2) = \underset{\text{Hydromellon}}{3\,N\,Cy_2\,H} + \underset{\text{Cyanurs.}}{Cy_3\,H_3\,O_6} + 3\,N\,H_3.$$

Concentrirte Säuren und Alkalien verwandeln es in Ammelid und Ammoniak,

$$2\,N\,Cy\,H_2,\ Cy\,H\,O_2 + 2\,H\,O = \underset{\text{Ammelid.}}{N\,Cy\,H_2,\ 2\,Cy\,H\,O_2} + N\,H_3.$$

Mit den Säuren bildet es krystallisirende Salze, die durch Wasser zum Theil zersetzt werden. Salpetersaures Ammelin $(2\,N\,Cy\,H_2,\ Cy\,H\,O_2)$, $N\,H\,O_6$. — Lange, farblose Prismen, deren Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd einen krystallinischen Niederschlag $2(N\,Cy\,H_2,\ Cy\,H\,O_2)$, $N\,Ag\,O_6$ giebt.

§. 118. Ammelid $N\,Cy\,H_2,\ 2\,Cy\,H\,O_2$. — Wird aus dem Ammelin (§. 117) oder Melam durch concentrirte Säuren gebildet,

$$\underset{\text{Melam.}}{3\,N\,Cy\,H_2} + 4\,H\,O = N\,Cy\,H_2,\ 2\,Cy\,H\,O_2 + 2\,N\,H_3.$$

Es entsteht auch beim Erhitzen des Harnstoffs über seinen Schmelzpunkt,

$$\underset{\text{Harnstoff}}{4(C\,N_2\,H_4\,O_2)} = C\,O_4 + N\,Cy\,H_2,\ 2\,Cy\,H\,O_2 + 4\,N\,H_3;$$

aus dem trocknen Rückstande wird es mit kochendem Ammoniak ausgezogen und mit Salpetersäure gefällt.

Weisses, im Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver; von heissem Ammoniak und verdünnter Kalilauge wird es leicht aufgenommen, durch Neutralisation mit Säuren aus dieser Lösung wieder gefällt; auch von Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure wird es gelöst, beim Kochen mit diesen Säuren oder mit concentrirter Kalilauge wird es in Cyanursäure und Ammoniak verwandelt,

$$N\,Cy\,H_2,\ 2\,Cy\,H\,O_2 + 2\,H\,O = \underset{\text{Cyanursäure.}}{Cy_3\,H_3\,O_6} + N\,H_3.$$

Die ammoniakalische Lösung, aus welcher durch Kochen das überschüssige Ammoniak ausgetrieben ist, giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag — $C_3\,H_3\,Ag\,N_4\,O_4$ — der in concentrirter Salpetersäure gelöst, farblose Blättchen von der Zusammensetzung $N\,Cy\,H_2,\ 2\,Cy\,H\,O_2,\ N\,Ag\,O_6$ absetzt.

§. 119. Sulfomellonsäure $N\,Cy\,H_2,\ 2\,Cy\,H\,S_2$. — Diese Säure bildet sich beim Lösen des Persulfocyans in Kaliumsulfhydrat (§. 107); sie wird durch Neutralisation mit Essigsäure zugleich mit Schwefel gefällt, dem Niederschlage durch Ammoniak entzogen, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und mit Säuren wieder gefällt.

In kaltem Wasser, Alkohol und Aether ist sie nicht löslich, heisses Wasser löst eine geringe Menge, beim Erkalten scheidet sie sich in kleinen Nadeln ab. Bei 140°—150° fängt sie an sich in Schwefelwasserstoff und Mellon zu zersetzen,

$$N\,Cy\,H_2,\ 2\,Cy_2\,H\,S_2 = \underset{\text{Mellon.}}{3\,N\,Cy_3} + 4\,H\,S.$$

Mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure erwärmt entwickelt sie Schwefelwasserstoff und in der Lösung bleibt Cyanursäure und Ammoniak. Sie bildet gut krystallisirende Salze.

Das Kalisalz $C_3\,H_3\,K\,N_4\,S_4 + 3$ aq. scheidet sich in Prismen aus heiss gesättigter kalischer Lösung ab. — $C_3\,H_3\,Na\,N_4\,S_4 + 3$ aq.; $C_3\,H_3\,Ba\,N_4\,S_4 + 5$ aq.; $C_3\,H_3\,Sr\,N_4\,S_4 + 4$ aq.; $C_3\,H_3\,Ca\,N_4\,S_4 + 2$ aq.; $C_3\,H_3\,Mg\,N_4\,S_4 + 6$ aq.; sind lösliche, krystallisirende Verbindungen; $C_3\,H_3\,Ag\,N_4\,S_4$ ist ein weisser Niederschlag.

§. 120. Chorcyanamid $2\,N\,Cy\,H_2,\ Cy\,Cl$. — Festes Chlorcyan wird mit wässrigem Ammoniak digerirt,

$$\underset{\text{Festes Chlorcyan.}}{Cy_3\,Cl_3} + 2\,N\,H_3 = 2\,H\,Cl + 2\,N\,Cy\,H_2,\ Cy\,Cl;$$

oder über gepulvertes Chlorcyan Ammoniakgas geleitet und der Salmiak durch Waschen mit Wasser entfernt.

Weisses im Wasser unlösliches Pulver, das beim Erhitzen in Salzsäure, Salmiak und Hydromellon zerfällt,

$$2\ 2N\,Cy\,H_2,\ Cy\,Cl = H\,Cl + N\,H_4\,Cl + \underset{\text{Hydromellon.}}{3\,N\,Cy_2\,H}.$$

In Kalilauge löst es sich in gelinder Wärme, Salzsäure fällt aus der Lösung Ammelin (§. 117).

§. 121. Hydromellon $3\,N\,Cy_2\,H$. — Aus Sulfocyanammonium, Harnstoff, Melam, Melamin, Ammelin, Ammelid und Chlorcyanamid entsteht in höherer Temperatur diese Verbindung.

Gelbes Pulver, in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich; es wird erst in dunkler Rothglühhitze zersetzt unter Entwickelung von Dämpfen, die zugleich nach Blausäure und Ammoniak riechen.

Mit Kalium erhitzt entsteht Mellonkalium,

$$3\,N\,Cy_2\,H + 2\,K = \underset{\text{Mellonkalium.}}{2\,N\,Cy_2\,K,\ N\,Cy_2\,H} + 2\,H.$$

Dieselbe Verbindung bildet sich beim Schmelzen mit Sulfocyankalium. — Kochende concentrirte Kalilauge führt es unter Ammoniakentwickelung in cyamelursaures Kali über,

$$3\,N\,Cy_2\,H + 4\,H\,O = N\,H_3 + \underset{\text{Cyamelursäure.}}{2\,N\,Cy_2\,H,\ 2\,Cy\,H\,O_2}$$

Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Wärme, bildet schwefelsaures Ammoniak und einen durch Wasser fällbaren weissen Körper. — Kochende Salpetersäure führt es allmälig in Ammoniak und Cyanursäure über,

$$3\,N\,Cy_2H + 12\,H\,O = \underset{\text{Cyanursäure.}}{2\,Cy_3\,H_3\,O_6} + 3\,N\,H_3.$$

§. 122. Mellonüre $2\,N\,Cy_2\,M,\ N\,Cy_2\,H$. — Hydromellon, in welchem 2 Aeq. H durch Metalle vertreten sind.

Mellonkalium $2\,N\,Cy_2\,K,\ N\,Cy_2\,H + 10\,aq$. — Es wird aus dem Hydromellon mit Kalium und Sulfocyankalium (§. 121), oder durch Schmelzen von Sulfocyankalium mit Sulfocyankupfer, oder bei sehr starkem Erhitzen des Gemenges von Schwefel mit Blutlaugensalz erhalten. Das gebildete Product wird mit heissem Wasser ausgezogen und filtrirt, beim Erkalten scheiden sich Krystalle des Mellonkaliums ab; zur Trennung vom Sulfocyankalium behandelt man die nach letzter Methode erhaltene Masse mit kaltem Wasser, verdunstet die Lösung und zieht aus dem Rückstand mit Alkohol, worin das Mellonkalium unlöslich ist, das Sulfocyankalium. In der Regel ist es mit einem schwefelhaltigen Körper verunreinigt, der aus der wässrigen Lösung durch Essigsäure gefällt wird.

Aus einer Mischung von Weingeist und Wasser erhält man das Mellonkalium in guten Krystallen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem wenig, in Alkohol nicht löslich sind. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge gehen sie unter Ammoniakentwickelung in cyamelursaures Kali über,

$$2NCy_2K,\ NCy_2H + KHO_2 + 2HO = NH_3 + \underset{\text{Cyamelursaures Kali.}}{NCy_2H,\ NCy_2K,\ 2CyKO_2}.$$

Säuren bringen in der heissen Lösung einen kalihaltigen Niederschlag hervor.

In vielen Salzlösungen — Chlorbarium-, Chlorstrontium-, Chlorcalcium-, Nickel-, Cobalt-, Zink-, Cadmium-, Kupfer-, Eisen-, Manganlösung, — bringt

Mellonkalium Niederschläge hervor; aus Bleilösung fällt es weisses $2\,N\,Cy_2\,Pb_2,\ N\,Cy_2\,H + 8\,aq.$, aus Silberlösung weisses, gelatinöses $2\,N\,Cy_2\,Ag_2,\ N\,Cy_2\,H$.

§. 123. Cyamelursäure $2\,N\,Cy_2\,H,\ 2\,Cy\,H\,O_2 + 5\,aq.$ — Das Kalisalz wird durch Schmelzen des Hydromellons oder der Mellonüre mit Kali erhalten. Säuren fällen daraus Cyamelursäure, die sich beim Kochen mit der darüber stehenden Flüssigkeit löst und in krystallinischen Krusten wieder abscheidet. In 420 Thl. kaltem, in weit weniger heissem Wasser ist sie löslich; beim Erhitzen geht sie in Cyanursäure und Hydromellon über,

$$3\,(2\,N\,Cy_2\,H,\ 2\,Cy\,H\,O_2) = \underset{\text{Cyanursäure}}{2\,Cy_3\,H_3\,O_6} + \underset{\text{Hydromellon.}}{2\,(3\,N\,Cy_2\,H)}.$$

Mit Salpetersäure gekocht, bildet sich ebenfalls Cyanursäure.

Cyamelursaures Kali $C_6\,H\,K_3\,N_8\,O_4$. — Lange Nadeln, die in 7,4 Thl. kaltem und 1 bis 2 Thl. kochendem Wasser, in Alkohol nicht löslich sind und alkalisch reagiren. Wird zu ihrer Lösung Essigsäure gesetzt, so scheiden sich schwer lösliche Blättchen des sauren Salzes — $C_6\,H_3\,K\,N_8\,O_4 + 4\,aq.$ — ab.

Cyamelursaures Ammoniumoxyd und Natron sind leicht löslich, cyamelursaurer Baryt und Magnesia sind weisse, krystallinische Niederschläge, cyamelursaures Kupferoxyd ist ein bläulich weisser, krystallinischer Niederschlag.

Cyamelursaures Silberoxyd $C_6\,H\,Ag_3\,N_8\,O_4$, ein käsiger, amorpher Niederschlag.

Tricyanamid $N\,Cy_3$, ist noch nicht mit Sicherheit bekannt.

Harnstoff $C\,H_4\,N_2\,O_2$.

§. 124. Der Harnstoff ist isomerisch mit dem cyansauren Ammoniumoxyd (§. 101); der Unterschied in der Constitution beider Verbindungen wird vielleicht durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$\underset{\text{Cyansaures Ammoniumoxyd}}{\left.\begin{matrix}Cy\\ N\,H_4\end{matrix}\right\}O_2} \quad ; \quad \underset{\text{Harnstoff.}}{\left.\begin{matrix}N\,H_3\,(Cy)\\ H\end{matrix}\right\}O_2.}$$

Der Harnstoff findet sich im Harn der Säugethiere, Vögel und Reptilien, am reichlichsten im Harn der Fleischfresser; der Harn gesunder Menschen enthält durchschnittlich 2,5 bis 3,2 pCt. und die in 24 Stunden ausgeschiedene Menge beträgt im Mittel 30 Grm. Er ist ein Product der Metamorphose thierischer Gewebe und seine Bildung geht im Blute, nicht in den Nieren vor sich, die nur den Harnstoff aus dem Blute ausscheiden; man kann ihn daher im Blute gesunder Menschen auffinden, wenn nicht zu wenig desselben zur Untersuchung angewandt wird; bei gewissen Krankheiten, bei welchen die Abscheidung durch die Nieren nicht stattfindet, ist die Menge des Harnstoffs im Blute bedeutend vergrössert, und er lässt sich dann auch leicht in andern Flüssigkeiten nachweisen, z. B. dem Erbrochenen. Man hat den Harnstoff ausserdem noch gefunden im Fruchtwasser, in der Glasfeuchtigkeit des Auges und in hydropischen Exsudaten.

Zur Abscheidung aus dem Harn wird derselbe im Wasserbade zur Syrupsconsistenz eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet und der Rückstand noch einmal mit absolutem Alkohol behandelt; beim Verdunsten dieser Lösung scheidet er sich in weissen Krystallen ab. Auch mit reiner concentrirter Salpetersäure oder Oxalsäure kann aus Harn, der durch Eindampfen oder Gefrierenlassen concentrirt ist, salpetersaurer oder oxalsaurer Harnstoff gefällt und diese Verbindungen durch Digestion mit kohlensaurem Baryt oder Kalk zerlegt werden; Weingeist zieht aus der im Wasserbade zur Trockne gebrachten Masse den Harnstoff aus.

Vortheilhafter wird der Harnstoff künstlich aus dem cyansauren Ammoniumoxyd bereitet. Das aus 8 Theilen Blutlaugensalz nach §. 101 erhaltene cyansaure Kali wird in kaltem Wasser gelöst, 6 Theile schwefelsaures Ammoniumoxyd zum Filtrat gefügt und im Wasserbade zur Trockne verdunstet; den Rückstand behandelt man mit heissem Weingeist, welcher das schwefelsaure Kali ungelöst lässt und den Harnstoff aufnimmt, der aus der concentrirten Lösung in Krystallen anschiesst.

Harnstoff bildet sich ferner durch Einwirkung der Alkalien auf Kreatin, der Säuren oder Alkalien auf Allantoin, durch trockne Destillation oder oxydirende Substanzen aus der Harnsäure und auf verschiedene Weise aus einigen Derivaten derselben; durch Schwefelwasserstoff aus der ammoniakalischen Lösung des knallsauren Kupferoxyds; durch Erhitzen des Oxamids mit Quecksilberoxyd, oder beim Leiten der Dämpfe desselben durch ein rothglühendes Rohr; durch Zusatz von Salpetersäure zur ätherischen Lösung des Cyanamids (§. 114).

In der Regel erhält man den Harnstoff in langen farblosen Nadeln ohne Endflächen krystallisirt, zuweilen in vollkommen ausgebildeten Prismen. Er besitzt einen kühlenden, salpeterähnlichen Geschmack, reagirt weder alkalisch noch sauer, löst sich in allen Verhältnissen in heissem, in 1 Thl. kaltem Wasser, in 1 Thl. kochendem und in 5 Thl. kaltem Alkohol, kaum in Aether. Bei 120° schmilzt er, zersetzt sich, einige Grad darüber erhitzt, entweder in Ammoniak und Biuret,

$$2\,(\mathrm{C\,H_4\,N_2\,O_2}) = \underset{\text{Biuret}}{\mathrm{C_2\,H_5\,N_3\,O_4}} + \mathrm{N\,H_3};$$

oder Ammoniak, Kohlensäure und Ammelid (§. 118); oder Ammoniak und Cyanursäure (§. 102).

Chlor über geschmolzenen Harnstoff geleitet bildet Cyanursäure, Salzsäure, Salmiak und Stickgas (§. 102).

Die wässrige Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden; über 100° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt zerlegt sie sich in Kohlensäure und Ammoniak,

$$\mathrm{C\,H_4\,N_2\,O_2} + 2\,\mathrm{H\,O} = \mathrm{C\,O_4} + 2\,\mathrm{N\,H_3}.$$

Dieselbe Zersetzung erleidet die Lösung beim Kochen mit kaustischen Alkalien oder alkalischen Erden, mit essigsaurem Bleioxyd, beim Versetzen mit Fermenten — beim Faulen des Harns —, oder der trockne Harnstoff bei Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats oder der concentrirten Schwefelsäure.

Salpetrige Säure oder salpetrigsaures Quecksilberoxydul zerlegen den Harnstoff in Stickgas, Kohlensäure und Wasser,

$$\mathrm{C\,H_4\,N_2\,O_2} + 2\,\mathrm{N\,O_3} = 4\,\mathrm{N} + \mathrm{C\,O_4} + 4\,\mathrm{H\,O}.$$

Beim Verdunsten der Harnstofflösung mit salpetersaurem Silberoxyd entstehen cyansaures Silberoxyd und salpetersaures Ammoniak,

$$\mathrm{C\,H_4\,N_2\,O_2} + \mathrm{N\,Ag\,O_6} = \mathrm{N\,(N\,H_4)\,O_6} + \mathrm{Cy\,Ag\,O_2}.$$

Der Harnstoff kann an seinem Verhalten beim Erhitzen im Glasröhrchen (siehe oben) und an den krystallinischen Niederschlägen, welche Salpetersäure oder Oxalsäure in seiner concentrirten Lösung hervorbringen, erkannt werden.

Mit einigen Oxyden, Säuren und Salzen geht der Harnstoff Verbindungen ein.

Harnstoff und Quecksilberoxyd $\mathrm{C\,H_4\,N_2\,O_2,\ 2\,Hg\,O}$. — Quecksilberoxyd wird in kleinen Portionen in heisse Harnstofflösung getragen; ein Theil löst sich und nach einiger Zeit scheiden sich harte Krusten ab, ein anderer Theil verwandelt sich in ein gelbliches Pulver; beide Producte besitzen die angegebene Zusammensetzung.

$CH_4N_2O_2$, 3 HgO — fällt als weisser gelatinöser Niederschlag auf Zusatz von Sublimat zu einer mit überschüssigem Kali gemischten Harnstofflösung; in heissem Wasser verwandelt er sich in ein hellgelbes Pulver.

$CH_4N_2O_2$, 4 HgO. — Salpetersaures Quecksilberoxyd zu einer kalischen Harnstofflösung gesetzt, fällt diese Verbindung als weissen Niederschlag; sie entsteht auch, wenn eine verdünnte salpetersaure Quecksilberoxydlösung allmälig zu einer verdünnten Harnstofflösung gefügt und von Zeit zu Zeit die freigewordene Säure mit kohlensaurem Natron neutralisirt wird. Auf diese Weise kann der Harnstoff vollständig gefällt werden.

Harnstoff mit Silberoxyd $CH_4N_2O_2$, 3 AgO. — Frisch gefälltes Silberoxyd verwandelt sich in Harnstofflösung in einigen Stunden in ein graues krystallinisches Pulver.

Salzsaurer Harnstoff $CH_4N_2O_2$, HCl. — Trocknes Salzsäuregas wird von Harnstoff absorbirt; die Masse schmilzt und erstarrt zu Krystallblättern, die an der Luft zerfliessen und durch Wasser zersetzt werden. Bei 145° zerlegen sie sich in Salmiak und Cyanursäure.

Salpetersaurer Harnstoff $CH_4N_2O_2$, NHO_6. — Auf Zusatz von Salpetersäure zur concentrirten Harnstofflösung fällt diese Verbindung in kleine Blättchen, die aus heissem Wasser in grossen Tafeln erhalten werden können; in kaltem Wasser, in Alkohol und concentrirter Salpetersäure sind sie wenig löslich; sie röthen stark Lackmus.

Schwefelsaurer Harnstoff scheint sich bei Digestion des oxalsauren Harnstoffs mit Gyps und Wasser zu bilden.

Cyanursaurer Harnstoff $CH_4N_2O_2$, $Cy_3H_3O_6$. — Cyanursäure wird mit Harnstofflösung gekocht; aus dem heissen Filtrat scheiden sich Nadeln ab.

Oxalsaurer Harnstoff (vergl. Oxalsäure).

Mit Milchsäure, Harnsäure und Hippursäure verbindet sich der Harnstoff nicht.

Harnstoff und Chlornatrium $CH_4N_2O_2$, NaCl + 2 aq. — Eine kalt gesättigte Lösung von gleichen Aeq. Harnstoff und Kochsalz giebt beim Verdunsten glänzende Krystalle, die etwas zerfliesslich sind, bei 60°—70° schmelzen, und durch absoluten Alkohol zum Theil zersetzt werden.

Harnstoff und Sublimat $CH_4N_2O_2$, 2 HgCl. — Aus der kochenden Lösung des Harnstoffs und Sublimats in absolutem Alkohol setzen sich beim Erkalten Krystalle ab, die in kaltem Wasser wenig löslich sind, von heissem Wasser zersetzt werden, bei 125°—128° schmelzen und bei 130° sich zersetzen, wobei die Masse wieder fest wird.

Salpetersaurer Harnstoff und Quecksilberoxyd.

a, $CH_4N_2O_2$, NHO_6 + 2 HgO. — Eine Lösung von salpetersaurem Harnstoff wird zu einer mit Salpetersäure versetzten mässig verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gesetzt, bis eine bleibende Trübung entsteht; nach einiger Zeit scheiden sich krystallinische Krusten ab, welchen heisses Wasser salpetersauren Harnstoff entzieht und die Verbindung c zurücklässt.

b, $CH_4N_2O_2$, NHO_6 + 3 HgO. — Harnstofflösung fügt man zu einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd und lässt den weissen Niederschlag mit der Flüssigkeit an einem 40°—50° warmen Orte stehen; er verwandelt sich in sechsseitige Blättchen, welchen Krystalle der Verbindungen a und c beigemengt sind.

c, $CH_4N_2O_2$, NHO_6 + 4 HgO. — Heisse Harnstofflösung wird mit verdünnter salpetersaurer Quecksilberoxydlösung gefällt; beim Stehen verwandelt sich der Niederschlag in ein weisses Pulver, aus concentrisch vereinigten Nadeln bestehend.

Harnstoff mit salpetersaurem Silberoxyd.

a, $CH_4N_2O_2$, $NAgO_6$. — Concentrirte Lösungen von Harnstoff und salpetersaurem Silberoxyd werden vermischt; es scheiden sich grosse glänzende Krystalle ab, die in kaltem und heissem Wasser und in Alkohol ohne Veränderung löslich sind, aber beim Kochen der wässrigen Lösung cyansaures Silberoxyd absetzen.

b, $C H_4 N_2 O_2$, $2 N Ag O_6$. — Im luftleeren Raum verdunstet man eine Lösung von 3 bis 4 At. salpetersaurem Silberoxyd mit 1 At. Harnstoff; zuerst scheiden sich Krystalle der Verbindung a, später vermischt mit Krystallen dieser Verbindung b ab.

$C H_4 N_2 O_2$, $N Na O_6 + 2$ aq. Scheidet sich aus den kochend gemischten concentrirten Lösungen beim Erkalten in langen Nadeln ab.

$3 C H_4 N_2 O_2$, $N Na O_6$. — Wird beim Verdunsten der wässrigen oder weingeistigen Lösung von Harnstoff und salpetersaurem Kalk über Schwefelsäure in zerfliesslichen Krystallen erhalten.

$2 C H_4 N_2 O_2$, $N Mg O_6$. — Harnstoff und salpetersaure Magnesia in absolutem Alkohol gelöst und im leeren Raume verdunstet liefern zerfliessliche Krystalle.

§. 125. Da der Harnstoff die bei weitem in grösster Menge auftretende stickstoffhaltige Verbindung ist, durch welche beim Stoffwechsel Stickstoff aus dem Organismus entfernt wird, so kann man zu einem klaren Bilde dieses Stoffwechsels nur durch Kenntniss der ausgeschiedenen Harnstoffmenge gelangen.

Von allen Methoden zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs lässt sich die folgende in kürzester Zeit ausführen und liefert ein sehr genaues Resultat.

2 Vol. Harn werden mit 1 Vol. eines Gemisches von gleichen Theilen kalt gesättigter Barythydrat- und salpetersaurer Barytlösung versetzt, vom ausgeschiedenen schwefelsauren und phosphorsauren Baryt wird abfiltrirt, vom Filtrat 15 Cc. (entsprechend 10 Cc. Harn) abgemessen und zu diesen so lange aus einer Bürette eine titrirte Quecksilberoxydlösung getropft (von welcher jeder Cubiccentimeter 0,01 Grm. Harnstoff anzeigt), bis eine herausgenommene Probe durch kohlensaures Natron gelb gefärbt wird. (Sind z. B. auf die 10 Cc. Harn 32 Cc. der Quecksilberlösung verbraucht worden, so enthalten diese 0,32 Grm. Harnstoff.)

Der weisse Niederschlag, welcher im Harn durch die Quecksilberoxydlösung hervorgebracht wird, hat die Zusammensetzung $C H_4 N_2 O_2$, $N H O_6$, $4 Hg O$, kohlensaures Natron zersetzt ihn nicht und färbt ihn daher nicht gelb; sobald aber aller Harnstoff ausgefällt und etwas überschüssiges salpetersaures Quecksilberoxyd zugefügt ist, wird dieses durch das kohlensaure Natron zerlegt und die Probe färbt sich gelb.

Es sind noch andere mehr oder weniger genaue Methoden zur Bestimmung des Harnstoffs in Anwendung:

Man fällt ihn aus dem eingedampften Harn mit concentrirter Salpetersäure und bestimmt das Gewicht des nach 24 Stunden gesammelten, möglichst ausgepressten und getrockneten Niederschlags; der salpetersaure Harnstoff ist aber selbst in concentrirter Salpetersäure nicht vollkommen unlöslich.

Man dampft eine gewogene Menge Harn mit concentrirter Schwefelsäure ein, wodurch der Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt wird und fällt aus dem Rückstande das Ammoniak mit Platinchlorid und Alkohol; aus dem Gewicht des Platinsalmiaks wird die Menge des Harnstoffs berechnet.

Man erhitzt den mit Ammoniak und Chlorbarium vermischten Harn in einem zugeschmolzenen Rohre auf 220°—240° und bestimmt die Menge des ausgeschiedenen kohlensauren Baryts, dessen Kohlensäure von der Zersetzung des Harnstoffs stammt.

Der Harn wird mit einer sauren salpetersauren Quecksilberoxydullösung vermischt und die durch Zersetzung des Harnstoffs auftretende entwässerte Kohlensäure in einem gewogenen Kaliapparate aufgefangen; aus der Gewichtszunahme desselben berechnet man die Menge des Harnstoffs.

§. 125 a. Allophansäure $C_2 H_4 N_2 O_6$. Die freie Säure kennt man noch nicht. —

Allophansaurer Baryt $C_2 H_3 Ba N_2 O_6$ wird aus dem Aether (§. 309) durch Behandlung mit Barytwasser in der Kälte gewonnen. — Warzige Krystalle, alkalisch reagirend und schwer löslich in Wasser; schon bei 100° entwickelt die Lösung Kohlensäure, lässt kohlensauren Baryt fallen und in der Flüssigkeit bleibt Harnstoff,

$$2 C_2 H_3 Ba N_2 O_6 + 2 HO = CO_4 + C Ba_2 O_6 + 2(C H_4 N_2 O_2);$$

bei trockener Destillation entweicht kohlensaures Ammoniak und Harnstoff, es bleibt cyansaurer Baryt; Säuren entwickeln aus dem Salze Kohlensäure und in Lösung bleibt Harnstoff.

Allophansaures Kali und Natron können aus dem Barytsalz mit schwefelsaurem Kali und Natron oder aus dem Allophansäureäther mit weingeistigem Kali dargestellt werden. Sie bilden kleine Krystalle.

Biuret $C_2 H_5 N_3 O_4 + 2$ aq.

§. 126. Harnstoff wird so lange auf 150⁰—170⁰ erhitzt, bis die Ammoniakentwickelung nachlässt und der Rückstand teigig geworden ist; man behandelt ihn mit wenig kochendem Wasser, fällt aus dem Filtrat mit basisch essigsaurem Bleioxyd Cyanursäure und Ammelid, entfernt aus der wieder filtrirten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff das überschüssig zugesetzte Blei, und verdunstet zur Krystallisation.

Kleine in Wasser und Alkohol sehr lösliche Krystalle, die aus Weingeist in langen wasserfreien Blättchen anschiessen; sie schmelzen beim Erhitzen, entwickeln Ammoniak und lassen Cyanursäure,

$$3\,(C_2 H_5 N_3 O_4) = 2\,Cy_3 H_3 O_6 + 3\,NH_3.$$

Cyanursäure.

In kalter concentrirter Schwefelsäure sind sie ohne Zersetzung löslich und mässig concentrirte Salpetersäure wirkt selbst beim Kochen nicht darauf ein. Die wässrige Lösung wird durch kein Metallsalz gefällt; vermischt man sie mit etwas Kupfervitriollösung und fügt darauf überschüssiges Kali hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit purpurroth.

Harnsäure $C_5 H_4 N_4 O_6$.

§. 127. Bei gewissen Metamorphosen der Harnsäure treten die Elemente derselben unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasser entweder zu Harnstoff und Mesoxalsäure oder zu Harnstoff, Oxalsäure und Kohlensäure zusammen.

1. Zersetzung der Harnsäure mit Salpetersäure,

$$\underset{\text{Harnsäure}}{C_5 H_4 N_4 O_6} + 2\,HO + 2\,O = \underset{\text{Alloxan}}{C_4 H_2 N_2 O_8} + \underset{\text{Harnstoff.}}{CH_4 N_2 O_2}.$$

2. Alloxan mit Kali gekocht,

$$\underset{\text{Alloxan}}{C_4 H_2 N_2 O_8} + 4\,HO = \underset{\text{Mesoxalsäure}}{C_3 H_2 O_{10}} + \underset{\text{Harnstoff.}}{CH_4 N_2 O_2}.$$

3. Alloxan mit Salpetersäure erhitzt,

$$\underset{\text{Alloxan}}{C_4 H_2 N_2 O_8} + O_2 = CO_4 + \underset{\text{Parabansäure.}}{C_3 H_2 N_2 O_6}.$$

4. Parabansäure mit wässrigen Alkalien behandelt,

$$\underset{\text{Parabansäure}}{C_3 H_2 N_2 O_6} + 2\,HO = \underset{\text{Oxalursäure.}}{C_3 H_4 N_2 O_8}.$$

5. Oxalursäure mit Wasser gekocht,

$$\underset{\text{Oxalursäure}}{C_3 H_4 N_2 O_8} + 2\,HO = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2 H_2 O_8} + \underset{\text{Harnstoff.}}{CH_4 N_2 O_2}.$$

Diese Metamorphosen lassen sich durch zwei Gleichungen ausdrücken, wenn man die Zwischenprodukte unberücksichtigt lässt.

I. Die Gleichungen 1 und 2 zusammengezogen:

$$\underset{\text{Harnsäure}}{C_5 H_4 N_4 O_6} + 6\,HO + 2\,O = \underset{\text{Mesoxalsäure}}{C_3 H_2 O_{10}} + \underset{\text{2 Aeq. Harnstoff.}}{2\,(CH_4 N_2 O_2)}$$

II. Die Gleichungen 1, 3, 4, 5 zusammengezogen:

$$\underset{\text{Harnsäure}}{C_5 H_4 N_4 O_6} + 6\,HO + 4\,O = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2 H_2 O_8} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_4} + \underset{\text{2 Aeq. Harnstoff.}}{2\,(CH_4 N_2 O_2)}$$

§. 128. Die Harnsäure findet sich frei oder an Ammoniak oder Natron gebunden in den Excrementen der Schlangen, Vögel und Insec-

ten, im Urin der Menschen und Säugethiere; die Harnsteine enthalten häufig diese Säure und die Gichtknoten bestehen aus harnsaurem Natron. —

Zur Darstellung der Säure löst man Schlangenexcremente in verdünnter heisser Kalilauge und fällt entweder aus dem Filtrat die Harnsäure mit Chlorwasserstoffsäure, oder fällt erst mit Salmiak oder Kohlensäure harnsaures Ammoniak oder saures harnsaures Natron und zerlegt diese Niederschläge durch heisse Salzsäure. Aus dem Guano (Excremente von Seevögeln) kann die Harnsäure mit heisser verdünnter Boraxlösung ausgezogen und dann mit Salzsäure abgeschieden werden.

Die Harnsäure bildet kleine geruchlose und geschmacklose Krystalle, welche, wenn sie sich langsam aus einer Lösung abscheiden, 4 Aeq. Wasser enthalten, aber schon in gelinder Wärme das Wasser verlieren und dann als weisses Pulver erscheinen. Ein Theil der Säure löst sich in 1800—1900 Thl. kochendem und in 14,000—15,000 Thl. kaltem Wasser; bei 200° wird sie von Wasser unter Zersetzung gelöst. Von Alkohol und Aether wird sie nicht aufgenommen. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Wärme und beim Erkalten scheiden sich Krystalle $C_5 H_4 N_4 O_6$, $3\, S_2 H_2 O_8$ ab, die durch Wasser zerlegt werden. Kochende concentrirte Salzsäure ist fast ohne Wirkung auf die Harnsäure. Von Salpetersäure wird sie mit Aufbrausen gelöst und zersetzt. Die verdünnten Lösungen der freien Alkalien und einige Salze derselben — Borax, phosphorsaures Natron — lösen sie namentlich in der Wärme auf.

Bei der trocknen Destillation treten Cyanursäure, Harnstoff, kohlensaures Ammoniak, Cyanammonium, Blausäure, Kohle und empyreumatische Producte auf. — Trocknes Chlorgas wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Harnsäure ein, in der Wärme bilden sich Cyansäure und Salzsäure, in Wasser vertheilt oder in Kalilauge gelöst wird sie durch Chlor vorzugsweise in Oxalsäure und Ammoniak verwandelt. — Mit Wasser und Bleisuperoxyd oder mit Kali und Ferricyankalium gekocht bilden sich Allantoin und andere Verbindungen. Zur Erkennung der freien oder gebundenen Harnsäure erhitzt man sie mit einigen Tropfen Salpetersäure und befeuchtet den Rückstand mit Ammoniak, wodurch derselbe purpurroth (Murexid) wird, Kali verwandelt die Farbe in blau.

Die Harnsäure röthet befeuchtetes Lackmuspapier. Sie ist zweibasisch und ihre Salze sind nach den Formeln

$$\underset{\text{Neutrale Salze}}{C_5 H_2 M_2 N_4 O_6 \left(\left.\begin{matrix} C_5 H_2 N_4 O_2 \\ M_2 \end{matrix}\right\} O_4 ? \right)} \text{ u. } \underset{\text{Saure Salze}}{C_5 H_3 M N_4 O_6 \left(\left.\begin{matrix} C_5 H_2 N_4 O_2 \\ HM \end{matrix}\right\} O_4 ? \right)}$$

zusammengesetzt. Nur die neutralen Salze mit alkalischer Basis sind ziemlich löslich in Wasser.

Harnsaures Ammoniak $C_5 H_3 (NH_4) N_4 O_6$. Kleine Nadeln, in 1608 Thl. kaltem Wasser löslich. Findet sich häufig in Harnsedimenten. — Das neutrale harnsaure Ammoniak hat man noch nicht darstellen können.

Harnsaures Kali. Neutrales $C_5 H_2 K_2 N_4 O_6$. — In 44 Thl. kaltem und 35 Thl. heissem Wasser lösliche Nadeln. Kohlensäure scheidet aus der Lösung das saure Salz $C_5 H_3 K N_4 O_6$ als amorphe Flocken ab, die in 70—80 Thln. kochendem und 780—800 Thln. kaltem Wasser löslich sind.

Harnsaures Natron. Neutrales $C_5 H_2 Na_2 N_4 O_6$; in 73 Thln. kaltem und 75 Thln. kochendem Wasser lösliche Warzen. Kohlensäure fällt das saure Salz $C_5 H_3 Na N_4 O_6$ in kleinen Warzen aus der Lösung des neutralen Salzes; sie lösen sich in 125 Thln. kochendem und 1100—1200 Thln. kaltem Wasser.

Die übrigen Salze sind schwer löslich: Barytsalze $C_5 H_2 Ba_2 N_4 O_6$ und $C_5 H_3 Ba N_4 O_6 + 2$ aq. Strontiansalze $C_5 H_2 Sr_2 N_4 O_6 + 4$ aq. und $C_5 H_3 Sr N_4 O_6 + 2$ aq. Kalksalze $C_5 H_2 Ca_2 N_4 O_6$ und $C_5 H_3 Ca N_4 O_6 + 2$ aq. Magnesiasalz $C_5 H_3 Mg N_4 O_6 + 6$ aq. Bleisalz $C_5 H_2 Pb_2 N_4 O_6$.

§. 129. Uroxansäure $C_5 H_{10} N_4 O_{12}$. Sie bildet sich bei anhaltendem Kochen der Harnsäure mit Kalilauge; aus dem Kalisalz wird sie durch Salzsäure in mikroskopischen Krystallen gefällt, die in kaltem Wasser wenig löslich sind und beim Kochen mit Wasser sich unter Kohlensäureentwickelung zersetzen.

Das Kalisalz $C_5 H_8 K_2 N_4 O_{12} + 6$ aq. besteht aus grossen in Wasser löslichen Krystallen. Die Lösung desselben giebt mit Barytlösungen, Bleilösungen und Silberlösungen Niederschläge.

§. 130. Alloxan $C_4 H_2 N_2 O_8$. Es entsteht bei Einwirkung concentrirter Salpetersäure oder eines Gemisches von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Harnsäure (§. 127).

In kalte Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. bringt man nach und nach in kleinen Portionen die Harnsäure, so lange sie sich noch löst, lässt die Lösung an einem kalten Orte stehen und krystallisirt das abgeschiedene Alloxan aus warmem Wasser um. — Oder Harnsäure wird mit der doppelten Menge Salzsäure vermischt und in kleinen Portionen $\frac{1}{4}$ vom Gewicht der Harnsäure an chlorsaurem Kali eingetragen; nur zuletzt unterstützt man die Zersetzung durch gelinde Wärme. — Alloxantin kann mit Salpetersäure leicht in Alloxan übergeführt werden.

Die Krystalle des Alloxans, welche sich aus warmer Lösung absetzen, sind octaëdrisch und enthalten 2 Aeq. Wasser; die, welche sich beim Erkalten der Lösung abscheiden, sind grosse Prismen mit 8 Aeq. Wasser; bei $150^0 - 160^0$ verlieren sie das Krystallwasser. Sie sind sehr löslich in Wasser, die Lösung bringt auf der Haut rothe Flecke hervor und theilt ihr einen widrigen Geruch mit, sie röthet Lackmuspapier, zerlegt aber nicht die kohlensauren Salze.

Alkalien verwandeln das Alloxan in Alloxansäure,

$$\underset{\text{Alloxan}}{C_4 H_2 N_2 O_8} + 2 HO = \underset{\text{Alloxansäure.}}{C_4 H_4 N_2 O_{10}};$$

Salpetersäure oxydirt es zu Kohlensäure und Parabansäure (§. 127); Bleisuperoxyd zerlegt es in Kohlensäure, Harnstoff und Oxalsäure,

$$\underset{\text{Alloxan}}{C_4 H_2 N_2 O_8} + 2 O + 2 HO = \underset{\text{Harnstoff}}{C H_4 N_2 O_2} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2 H_2 O_8} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{C O_4};$$

Schwefelwasserstoff führt es in Alloxantin oder Dialursäure über,

$$2\,(\underset{\text{Alloxan}}{C_4 H_2 N_2 O_8}) + 2 HS = \underset{\text{Alloxantin}}{C_8 H_4 N_4 O_{14}} + 2 HO + 2 S;$$

$$\underset{\text{Alloxan}}{C_4 H_2 N_2 O_8} + 2 HS = \underset{\text{Dialursäure.}}{C_4 H_4 N_2 O_8} + 2 S.$$

Alloxantin wird auch durch Zinnchlorür oder durch Zink in der mit Salzsäure versetzten Lösung des Alloxans gebildet.

Beim Kochen der wässrigen Alloxanlösung entwickelt sich Kohlensäure und in der Auflösung findet man Alloxantin und Parabansäure,

$$3\,(\underset{\text{Alloxan}}{C_4 H_2 N_2 O_8}) = \underset{\text{Alloxantin}}{C_8 H_4 N_4 O_{14}} + \underset{\text{Parabansäure.}}{C_3 H_2 N_2 O_6} + C O_4.$$

Wird Ammoniak mit dem Alloxan erwärmt, so scheidet sich eine gelbe durchsichtige Masse ab, aus der Schwefelsäure Mycomelinsäure fällt,

$$\underset{\text{Alloxan}}{C_4 H_2 N_2 O_8} + 2 NH_3 = \underset{\text{Mycomelinsäure.}}{C_4 H_4 N_4 O_4} + 4 HO.$$

Alloxan mit schwefliger Säure gekocht wird in Alloxantin verwandelt; beim langsamen Verdunsten der Alloxanlösung mit schwefliger Säure bilden sich grosse Krystalle (Thionursäure?); beim Kochen mit schwefliger Säure und Ammoniak entsteht thionursaures Ammoniak,

$$\underset{\text{Alloxan}}{C_4 H_2 N_2 O_8} + 2 NH_3 + S_2 O_4 = \underset{\text{Thionursäure.}}{C_4 H_5 N_3 S_2 O_{12}}.$$

§. 131. Alloxansäure $C_4 H_4 N_2 O_{10}$. — Sie wird mit Schwefelsäure aus dem Barytsalz abgeschieden und beim Verdunsten des Filtrats als strahlig krystallinische Masse oder in kleinen Warzen erhalten. In Weingeist ist sie löslich, durch Salpetersäure wird sie in Kohlensäure und Parabansäure verwandelt, Schwefelwasserstoff wirkt nicht darauf ein. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen (unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung von Leukotursäure und Difluan.)

Sie ist zweibasisch und ihre Salze nach den Formeln

$$\underset{\text{Neutrale Salze}}{C_4 H_2 M_2 N_2 O_{10} \left(C_4 H_2 N_2 \begin{matrix} O_6 \\ M_2 \end{matrix} \right\} \Big)} \text{ u. } \underset{\text{Saure Salze.}}{C_4 H_3 M N_2 O_{10} \left(C_4 H_2 N_2 \begin{matrix} O_6 \\ HM \end{matrix} \right\} O_4 ? \Big)}$$

zusammengesetzt. Die Lösung der alloxansauren Salze zerlegt sich beim Kochen in Harnstoff und Mesoxalsäure (§. 127.)

Alloxansaures Ammoniak. Das neutrale Salz geht allmälig in das saure Salz $C_4 H_3 (N_2 O_{10})$ über, welches aus glänzenden Krystallen besteht.

Alloxansaures Kali. Neutrales $C_4 H_2 K_2 N_2 O_{10}$ + 6 aq.; harte Krystalle, die direct aus Alloxan und Kali erhalten werden. Saures $C_4 H_3 Ka N_2 O_{10}$; krystallinisches Pulver, aus Kali und überschüssigem Alloxan entstehend.

Alloxansaures Natron ist zerfliesslich.

Alloxansaurer Baryt. Neutraler $C_4 H_2 Ba_2 N_2 O_{10}$ + 4 aq.; ein Gemisch der Lösungen von Alloxan und Chlorbarium wird erwärmt und dann Kalilauge zugefügt; es scheidet sich das Salz als krystallinisches Pulver aus. Saurer $C_4 H_3 Ba N_2 O_{10}$ + 2 aq.; krystallinische Krusten, die sich aus der Mischung des sauren Ammoniaksalzes mit Chlorbarium allmälig abscheiden.

Strontiansalz $C_4 H_2 Sr_2 N_2 O_{10}$ + 8 aq.; kleine Krystalle. Kalksalz, neutrales $C_4 H_2 Ca_2 N_2 O_{10}$ + 10 aq.; gelatinöser, dann krystallinisch werdender Niederschlag. Saures $C_4 H_3 Ca N_2 O_{10}$ + 5 aq.; durchsichtige Krystalle. Magnesiasalz $C_4 H_2 Mg_2 N_2 O_{10}$ + 10 aq.; ziemlich lösliche Warzen. Zinksalz $C_4 H_3 Zn N_2 O_{10}$ + 4 aq.; krystallinische Krusten. Nickelsalz $C_4 H_2 Ni_2 N_2 O_{10}$ + 4 aq.; grünes, zerfliessliches Salz. Kupfersalz $C_4 H_2 Cu_2 N_2 O_{10}$ + 8 aq.; blaue Warzen. Bleisalz, neutrales $C_4 H_2 Pb_2 N_2 O_{10}$ + 2 aq. und basisches $C_4 H_2 Pb_2 N_2 O_{10}$, PbO + 2 aq.; weisse Niederschläge; saures $C_4 H_3 Pb N_2 O_{10}$ + 2 aq.; in Wasser ziemlich lösliche Warzen. Silbersalz $C_4 H_2 Ag_2 N_2 O_{10}$; weisser Niederschlag. Quecksilbersalz $C_4 H_2 Hg_2 N_2 O_{10}$; weisses Pulver, das durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt wird.

§. 132. Dialursäure $C_4 H_4 N_2 O_8$. Sie entsteht durch Reduction des Alloxans mit Schwefelwasserstoff oder andern reducirenden Stoffen (§. 130). Ein dialursaures Salz wird in der Wärme in Salz-

säure gelöst; beim Erkalten krystallisirt die Dialursäure in langen Nadeln heraus, die sich an der Luft röthen und allmälig in Alloxantin verwandelt werden,

$$2\,(C_4H_4N_2O_8) + 2\,O = C_8H_4N_4O_{14} + 4\,HO.$$
Dialursäure — Alloxantin.

Das Ammoniaksalz $C_4H_3(NH_4)N_2O_8$ scheidet sich beim Erkalten aus der Alloxanlösung ab, die man in Siedhitze durch Schwefelwasserstoff reducirt und dann mit Ammoniak neutralisirt hat. Es sind Nadeln, die an der Luft roth werden und deren Lösung Barytsalze weiss und Bleisalze gelb fällt; Silbersalze werden davon reducirt.

Das Kalisalz $C_4H_3KN_2O_8$ ist ein krystallinischer Niederschlag, der auf Zusatz von Cyankalium zu Alloxanlösung entsteht; in kaltem und heissem Wasser ist es wenig löslich.

Das Barytsalz $C_4H_3BaN_2O_8$, ist ein weisser, das Bleisalz ein gelblicher Niederschlag.

§. 133. Alloxantin $C_8H_4N_4O_{14}$ + 6 aq. Es bildet sich beim Lösen der Harnsäure in verdünnter Salpetersäure, aus dem Alloxan durch reducirend wirkende Substanzen (§. 130) und beim Auflösen von Alloxan in Dialursäure,

$$C_4H_2N_2O_8 + C_4H_4N_2O_8 = C_8H_4N_4O_{14} + 2\,HO$$
Alloxan — Dialursäure — Alloxantin.

Das Alloxantin krystallisirt in kleinen farblosen Prismen, die in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser etwas mehr löslich sind; die Lösung röthet Lackmus, giebt mit Barytwasser einen violetten Niederschlag, der beim Kochen der Flüssigkeit weiss wird und verschwindet, mit Ammoniak in der Wärme eine rothe Lösung, deren Farbe nach dem Erkalten verschwindet. Die wässrige Lösung verwandelt sich beim Stehen in Alloxansäure. Oxydirende Substanzen führen es in Alloxan über.

Wird die von Luft befreite Lösung mit gleichfalls luftfreier Salmiaklösung gekocht, so scheiden sich Krystalle von Dialuramid (Uramil) ab und in der Mutterlauge sind Alloxan und Salzsäure,

$$C_8H_4N_4O_{14} + NH_4Cl = C_4H_5N_3O_6 + HCl + C_4H_2N_2O_8.$$
Alloxantin — Dialuramid — Alloxan.

Die Lösung des Alloxantins in Ammoniak bei Luftzutritt verdunstet liefert oxalursaures Ammoniak. Kochende Salzsäure zerlegt das Alloxantin in Allitursäure und Dilitursäure).

§. 134. **Mycomelinsäure** $C_4H_4N_4O_4$ + aq. (Vergl. Alloxan.)

$$\left(\text{Alloxanamid: } C_4H_2N_2O_8 + 2\,NH_3 - 4\,HO = C_4H_3N_4O_4\right)$$
Alloxan — Mycomelinsäure.

Gelbes Pulver, wenig löslich in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser, röthet Lackmus und löst sich in den Alkalien, ohne krystallisirbare Salze zu bilden.

Thionursäure $C_4H_5N_3S_2O_{12}$. Sie wird aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschieden und bleibt beim Verdunsten des Filtrats als krystallinische Masse zurück. Die Lösung zerlegt sich in der Siedhitze in Dialuramid und Schwefelsäure,

$$C_4H_5N_3S_2O_{12} + 2\,HO = C_4H_5N_3O_6 + S_2H_2O_8.$$
Thionursäure — Dialuramid — Schwefelsäure.

Thionursaures Ammoniak. Neutrales $C_4H_3(NH_4)_2N_3S_2O_{12} + 2aq.$; (Bereitung siehe Alloxan) in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig lösliche Blättchen. Saures $C_4H_4(NH_4)N_3S_2O_{12}$; farblose Nadeln, deren Lösung beim Kochen sich in schwefelsaures Ammoniak und Dialursäure zerleget.

Das Barytsalz, Kalksalz und Zinksalz sind krystallinische Niederschläge. — Thionursaures Bleioxyd $C_4H_3Pb_2N_3S_2O_{12} + 2aq.$; gelatinöser, dann krystallinisch werdender Niederschlag.

Dialuramid (Murexan und Uramil), $C_4H_5N_3O_6$

$$(C_4H_4N_2O_8 + NH_3 - 2HO = C_4H_5N_3O_6).$$

Dialursäure — Dialuramid.

Es entsteht aus Salmiak und Alloxantin (§. 133), aus Thionursäurelösung beim Kochen (siehe oben). Lange Nadeln, die in kaltem Wasser nicht, in heissem wenig löslich sind; in ammoniakhaltiger Luft werden sie roth. Kaltes Ammoniak löst sie ohne Veränderung, damit gekocht entsteht purpursaures Ammoniak; diese Verbindung entsteht auch durch Einwirkung des Quecksilberoxyds,

$$2(C_4H_5N_3O_6) + 2O = C_8H_4(NH_4)N_5O_{12} + 2HO.$$

Dialuramid — Purpursaures Ammoniak.

Kali entwickelt aus der Lösung des Dialuramids Ammoniak; sie färbt sich allmälig durch Sauerstoffaufnahme purpurn und scheidet Krystalle von purpursaurem Kali ab. — Salpetersäure verwandelt das Dialuramid in Alloxan und Ammoniak, —

$$C_4H_5N_3O_6 + 2O - C_4H_2N_2O_8 + NH_3.$$

Dialuramid — Alloxan.

Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte, Wasser fällt es unverändert.

§. 135. Purpursäure $C_8H_5N_5O_{12}$,

$$(C_8H_5N_5O_{12} = C_8H_4N_4O_{14} + NH_3 - 2HO).$$

Purpursäure (Alloxantinamid) — Alloxantin.

Nur die Salze dieser Säure sind bekannt.

Purpursaures Ammoniak, Murexid $C_8H_4(NH_4)N_5O_{12} + 2aq.$ Dialuramid wird mit nicht überschüssigem Quecksilberoxyd behandelt (§. 134). Ein Ueberschuss von Quecksilberoxyd bildet alloxansaures Ammoniak,

$$C_8H_4(NH_4)N_5O_{12} + 6HO + 2O = 2(C_4H_3[NH_4]N_2O_{10});$$

Purpursaures Ammoniak — Alloxansaures Ammoniak.

Dialuramid wird in Ammoniak gelöst und Alloxanlösung hinzugefügt,

$$C_4H_5N_3O_6 + NH_3 + C_4H_2N_2O_8 = C_8H_4(NH_4)N_5O_{12} + 2HO.$$

Dialuramid — Alloxan — Purpursaures Ammoniak.

Man versetzt auch, zur Darstellung des Murexids, die Lösung der Harnsäure in Salpetersäure mit Ammoniak, oder eine erwärmte Alloxanlösung mit kohlensaurem Ammoniak oder eine gemischte Alloxan- und Alloxantinlösung mit kohlensaurem Ammoniak. Es besteht aus durchsichtigen Prismen, die im durchfallenden Lichte roth, in reflectirtem goldgrün erscheinen und ein rothes Pulver geben; in heissem Wasser ist es ziemlich, in kaltem Wasser sehr wenig löslich. Kali löst es mit blauer Farbe, die beim Erhitzen verschwindet, Säuren fällen dann aus der Lösung Dialuramid; dieselbe Verbindung bildet sich beim Kochen des Murexids mit Salzsäure; mit Salpetersäure behandelt geht es in Alloxan über.

Purpursaures Kali $C_8H_4KN_5O_{12}$. Rothbraunes, krystallinisches Pulver, beim Kochen des Murexids mit Salpeterlösung sich bildend.

Purpursaurer Baryt $C_8H_4BaN_5O_{12}$. Grüner oder purpurfarbener krystallinischer Niederschlag.

Purpursaures Silberoxyd $C_8H_4AgN_5O_{12}$. Grüner oder purpurfarbener Niederschlag.

Purpursaurer Strontian, Kalk und Bleioxyd sind braune oder rothbraune Niederschläge.

§. 136. Mesoxalsäure $C_3H_2O_{10}$. Die alloxansauren Salze zerfallen beim Kochen ihrer Lösungen in Mesoxalsäure und Harnstoff (§. 131). Die Säure wird aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschieden; sie ist krystallisirbar, in Wasser leicht löslich und zersetzt sich nicht beim Kochen der Lösung. — Die Mesoxalsäure ist zweibasisch.

Mesoxalsaurer Baryt $C_3Ba_2O_{10}$. Entsteht beim Kochen des alloxansauren Baryts und bildet krystallinische Krusten.

Mesoxalsaurer Kalk $C_3Ca_2O_{10} + 4$ aq. Kleine Tafeln.

Mesoxalsaures Bleioxyd. Basisches $C_3Pb_2O_{10}$, 2 PbO. In eine kochende Lösung von essigsaurem Bleioxyd wird eine Alloxan- oder Alloxansäurelösung gebracht, es entsteht ein weisser, voluminöser Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird.

Mesoxalsaures Silberoxyd. Gelber Niederschlag, der bei gelindem Erwärmen in Kohlensäure und Silber zerlegt wird.

§. 137. Parabansäure $C_3H_2N_2O_6$. Alloxan wird mit Salpetersäure bis zum Syrup verdunstet (§. 130), aus welchem sich beim Stehen farblose Prismen der Parabansäure absetzen. Sie ist sehr löslich in Wasser, wird bei 100° röthlich, schmilzt in höherer Temperatur und kann theilweise sublimirt werden. In Silbersalzen bringt die wässrige Lösung einen weissen Niederschlag hervor, $C_3Ag_2N_2O_6$. — Wird die mit Ammoniak neutralisirte Lösung erwärmt, so entsteht oxalursaures Ammoniak,

$$\underset{\text{Parabansäure}}{C_3H_2N_2O_6} + NH_3 + 2HO = \underset{\text{Oxalursaures Ammoniak.}}{C_3H_3(NH_4)N_2O_8}$$

§. 138. Oxalursäure $C_3H_4N_2O_8$. — Aus der heiss gesättigten Lösung des Ammoniaksalzes fällt sie auf Zusatz einer Säure als weisses krystallinisches Pulver. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen in Oxalsäure und Harnstoff (§. 127).

Oxalursaures Ammoniak $C_3H_3(NH_4)N_2O_8$ bildet seidenglänzende Nadeln; die kochende Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt beim Erkalten feine Nadeln von oxalursaurem Silberoxyd $C_3H_3AgN_2O_8$.

§. 139. Allantoin $C_4H_6N_4O_6$. Findet sich in der Allantoisflüssigkeit der Kuh, im Kälberharn und bildet sich beim Erhitzen der Harnsäure mit Wasser und Bleioxyd oder mit einer kalischen Lösung von Ferricyankalium,

$$\underset{\text{Harnsäure}}{C_5H_4N_4O_6} + 2HO + 2O_2 = \underset{\text{Allantoin.}}{C_4H_6N_4O_6} + CO_4.$$

Das Allantoin krystallisirt in glänzenden, farblosen Prismen, die neutral gegen Lackmus sind, sich in 160 Thl. kaltem, in weniger heissem Wasser und noch leichter in Weingeist lösen.

Beim Kochen mit nicht überschüssigem Barytwasser entwickelt sich Ammoniak und in der Lösung ist Harnstoff und ein eigenthümliches

Barytsalz; mit überschüssigem Barytwasser gekocht bilden sich Ammoniak und Oxalsäure,

$$\underset{\text{Allantoin}}{C_4H_6N_4O_6} + 4(BaHO_2) + 2HO = 4NH_3 + \underset{\text{Oxalsaurer Baryt.}}{2(C_2Ba_2O_8)}.$$

Mit Salpetersäure oder Salzsäure gelinde erwärmt verwandelt sich das Allantoin in Harnstoff und Allantursäure,

$$\underset{\text{Allantoin}}{C_4H_6N_4O_6} + 2HO = \underset{\text{Harnstoff}}{CH_4N_2O_2} + \underset{\text{Allantursäure.}}{C_3H_4N_2O_6}.$$

Die wässrige Lösung auf 140° erhitzt zersetzt sich ähnlich. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt in der Wärme das Allantoin in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ammoniak. Durch Gährung mit Hefe bei 30° entstehen aus dem Allantoin Harnstoff, Ammoniak, Kohlensäure, Oxalsäure und eine syrupartige Säure.

Mit den Basen geht das Allantoin Verbindungen ein.

Zinksalz $2C_4H_5ZnN_4O_6, 2ZnO$. Zinkoxyd wird in heisser Allantoinlösung gelöst und der beim Abdampfen bleibende Syrup mit absolutem Alkohol gefällt.

Cadmiumsalz $C_4H_5CdN_4O_3$, Kupfersalz $C_4H_5CuN_4O_6, 2C_4H_6N_4O_6$ und Bleisalz $4C_4H_5PbN_4O_6, 2PbO$, stellt man wie das Zinksalz dar.

Silbersalz $C_4H_5AgN_4O_6$ Weisser Niederschlag, der auf Zusatz von Ammoniak zu den heiss gemischten Lösungen von Allantoin und salpetersaurem Silberoxyd entsteht.

Quecksilbersalze $3C_4H_5HgN_4O_6, 2HgO$: Weisses, nicht krystallinisches Pulver, das aus einer heissen Lösung des Quecksilberoxyds in Allantoinlösung sich beim Erkalten abscheidet; die Mutterlauge liefert beim Verdunsten krystallinische Krusten oder terpentinartige Verbindungen von anderer Zusammensetzung. In einer wässrigen Allantoinlösung bringt salpetersaures Quecksilberoxyd einen weissen, amorphen Niederschlag hervor, wahrscheinlich

$$C_4H_5HgN_4O_6, 2HgO.$$

§. 140. Allantursäure $C_3H_4N_2O_6$. — Allantoin mit Salpetersäure, Salzsäure, Bleisuperoxyd oder mit Wasser bei 140° behandelt liefert Allantursäure und Harnstoff,

$$\underset{\text{Allantoin}}{C_4H_6N_4O_6} + 2HO = \underset{\text{Harnstoff}}{CH_4N_2O_2} + \underset{\text{Allantursäure.}}{C_3H_4N_2O_6}$$

Sie ist weiss, zerfliesslich, unlöslich in Alkohol und zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit Bleizucker und salpetersaurem Silberoxyd giebt sie weisse voluminöse Niederschläge.

§. 141. Harnige Säure $C_5H_4N_4O_4$. Sie ist in wenigen Harnsteinen gefunden. Diese löst man in Kali und fällt mit Kohlensäure die harnige Säure als weisses Pulver; in Wasser, Alkohol und Aether und den kohlensauren Alkalien ist sie unlöslich, in Kali und Ammoniak löslich, in Salpetersäure löst sie sich ohne Gasentwickelung, nicht in Salzsäure und Oxalsäure.

§. 142. Hypoxanthin $C_5H_4N_4O_2$. Es findet sich in der Milz, die man mit Wasser auskocht und das Filtrat nach Zusatz von Barytwasser verdunstet; Schwefelsäure fällt aus der eingeengten Lösung Harnsäure und Hypoxanthin, welche man beide in Kali löst und durch Salmiak die Harnsäure wieder abscheidet; aus dem Filtrat setzt sich beim Verdunsten ein krystallinisches Pulver ab, welches Hypoxanthin ist. In Wasser und Alkohol ist es in der Wärme ziemlich, in der Kälte wenig löslich; auf Pflanzenfarben reagirt es nicht, von Salpetersäure wird es unter Gasentwickelung gelöst und ein krystallisirender Körper gebildet.

§. 143. Guanin $C_5H_5N_5O_2$. Es kommt im Guano und den Excrementen der Kreuzspinne vor. — Guano wird mit Kalkmilch ausgekocht, filtrirt, das Fil-

trat mit Salzsäure neutralisirt und der aus Guanin und Harnsäure bestehende Niederschlag mit Salzsäure ausgekocht, welche das Guanin löst und beim Erkalten Krystalle von salzsaurem Guanin absetzt; aus welchem mit Ammoniak das Guanin gefällt wird. — Es ist ein gelbes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver; in Säuren und Alkalien löst es sich und bildet damit Verbindungen, die durch Wasser zersetzt werden. —

Salzsaures Guanin $C_5H_5N_5O_2, HCl + 2$ aq. Feine gelbe Nadeln; die Lösung in concentrirter Salzsäure liefert beim Verdunsten mit Platinchlorid orangefarbene Krystalle $C_5H_5N_5O_2, HCl, 2PtCl_2 +$ aq. — Schwefelsaures Guanin $2C_5H_5N_5O_2, S_2H_2O_8 + 4$ aq. Gelbliche Nadeln. — Salpetersäure löst das Guanin in der Wärme und beim Erkalten setzen sich gelbe Nadeln ab.

§. 144. Cystin $C_3H_7NS_2O_4$ (?) Es kommt in einigen Blasensteinen vor. Diese werden in Kalilauge gelöst und zur heissen Lösung überschüssige Essigsäure gefügt; beim Erkalten scheiden sich farblose Blättchen ab, die in Wasser und Alkohol unlöslich, in kaustischen und kohlensauren Alkalien und Säuren löslich sind, beim Erhitzen erst schmelzen und sich dann zersetzen. Das Cystin reagirt nicht auf Pflanzenfarben; mit den Säuren und Alkalien bildet es krystallisirende Verbindungen. —

Kreatin $C_4H_9N_3O_4 + 2$ aq.

§. 145. Es schliesst sich den vorhergehenden Verbindungen durch sein Verhalten gegen Alkalien an, wodurch es in Harnstoff und ein Alkaloid, Sarkosin, zerlegt wird.

Das Kreatin ist in der Fleischflüssigkeit und im frischen Harn enthalten und bildet sich aus dem Kreatinin, wenn die wässrige Lösung desselben längere Zeit steht oder die Verbindung desselben mit Chlorzink durch Schwefelammonium zerlegt wird.

Zerhacktes Fleisch wird mit kaltem Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit bis zum Gerinnen des Albumins erhitzt, dann mit Barytwasser die Phosphorsäure gefällt und das Filtrat im Wasserbade zur Syrupsconsistenz verdunstet; es scheiden sich daraus bald Kreatinkrystalle ab, die mit Thierkohle gereinigt werden.

Das Kreatin krystallisirt in wasserhellen Prismen, die in 74 Thln. kaltem, viel leichter in heissem Wasser, in 94 Thln. absolutem Alkohol und nicht in Aether löslich sind. Beim Erhitzen verliert es bei 100° sein Krystallwasser, schmilzt dann und zersetzt sich in höherer Temperatur. Auf Pflanzenfarben ist es ohne Reaction. — Beim Erhitzen mit starken Säuren verwandelt es sich in Kreatinin,

$$\underset{\text{Kreatin}}{C_4H_9N_3O_4} = \underset{\text{Kreatinin}}{C_4H_7N_3O_2} + 2HO;$$

mit Barytwasser gekocht zerlegt es sich in Sarkosin und Harnstoff,

$$\underset{\text{Kreatin}}{C_4H_9N_3O_4} + 2HO = \underset{\text{Harnstoff}}{CH_4N_2O_2} + \underset{\text{Sarkosin.}}{C_3H_7NO_4}.$$

Bleisuperoxyd ist ohne Wirkung darauf; übermangansaures Kali wird dadurch entfärbt.

Beim Kochen mit Quecksilberoxyd werden Kohlensäure und oxalsaures Methyluramin unter Abscheidung von metallischem Quecksilber gebildet,

$$2(\underset{\text{Kreatin}}{C_4H_9N_3O_4}) + 10O = \underset{\text{Oxalsaures Methyluramid.}}{2(C_2H_7N_3), C_2H_2O_8} + 2CO_4 + 2HO.$$

Wird durch die salpetersaure Lösung salpetrige Säure geleitet, so entweicht viel Gas und nach der Neutralisation mit Kali fällt Silber eine Verbindung $C_3H_5N, NAgO_6$, aus welcher nach der Fällung mit Salzsäure das salpetersaure Salz der neuen Basis erhalten wird.

Die Kreatinlösung mit einem Aeq. einer Säure bei 30° verdunstet liefert Kreatinsalze.

Salpetersaures Kreatin $C_4H_9N_3O_4, NHO_6$; grosse, kurze Prismen. Schwefelsaures Kreatin $2(C_4H_9N_3O_4), S_2H_2O_8$. Salzsaures Kreatin $C_4H_9N_3O_4, HCl$.

Kreatinin $C_4H_7N_3O_2$.

§. 146. Aus dem Kreatin entsteht es durch Einfluss von Säuren oder durch Gährung und findet sich in der Fleischflüssigkeit und im Harn.

Die Mutterlauge der Fleischflüssigkeit, woraus das Kreatin krystallisirt ist, enthält noch Kreatinin. Harn wird mit Kalkmilch ausgefällt, das Filtrat im Wasserbade verdunstet und zum syrupartigen Rückstand Chlorzink gesetzt; nach einiger Zeit krystallisirt eine Verbindung des Kreatinins mit diesem Salze aus. Im gefaulten Harn ist nur Kreatinin, kein Kreatin enthalten.

Es krystallisirt in farblosen Säulen, die in 11,5 Thln. kaltem, in viel weniger heissem Wasser und in 100 Thln. Alkohol löslich sind, reagirt alkalisch und treibt das Ammoniak aus seinen Salzen. Salpetersaures Silberoxyd, Sublimat und Chlorzink werden durch Kreatininlösung gefällt.

Gegen Quecksilberoxyd verhält es sich wie das Kreatin.

Salzsaures Kreatinin $C_4H_7N_3O_2, HCl$. In Wasser und Alkohol lösliche Prismen; beim Verdunsten der Lösung mit Platinchlorid erhält man gelbe Krystalle $C_4H_7N_3O_2, HCl, PtCl_2$.

Kreatinin — Chlorzink $C_4H_7N_3O_2, ZnCl$. Prismen, die in Wasser schwer, in absolutem Alkohol und Aether nicht löslich sind.

Schwefelsaures Kreatinin $2(C_4H_7N_3O_2), S_2H_2O_8$. Tafeln, die in heissem Alkohol leicht löslich sind.

Sarkosin $C_3H_7NO_4$.

§. 147. Kreatin wird mit überschüssigem Barytwasser gekocht, so lange noch Ammoniakentwickelung wahrzunehmen ist, der Baryt durch Kohlensäure gefällt und das Filtrat verdunstet. (Ueber die Bildung desselben siehe Kreatin. Der Harnstoff wird durch den Baryt in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt).

Farblose Blätter, die in Wasser leicht, weniger in Alkohol und nicht in Aether löslich sind; sie schmelzen über 100° und verflüchtigen sich ohne Rückstand. Auf Pflanzenfarben reagirt das Sarkosin nicht; es fällt nicht verdünnte Silberlösung und Sublimatlösung; in einer concentrirten Sublimatlösung löst sich ein Krystall sogleich und bald scheiden sich in der Flüssigkeit feine Nadeln ab. Eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd wird davon blau gefärbt und liefert beim Verdunsten ebenso gefärbte Blättchen.

Salzsaures Sarkosin. Aus Alkohol in kleinen Körnern oder Nadeln krystallisirend; die Lösung liefert beim freiwilligen Verdunsten mit Platinchlorid gelbe abgeplattete Octaëder $C_3H_7NO_4, HCl, PtCl_2 + 2$ aq., die bei 100° das Krystallwasser verlieren.

Schwefelsaures Sarkosin $2(C_3H_7NO_4), S_2H_2O_8 + 2$ aq. Aus heissem Alkohol beim Erkalten in kleinen, glänzenden Tafeln krystallisirend, die in Wasser sehr löslich sind und bei 100° ihr Krystallwasser verlieren.

Methyluramin $C_2H_7N_3$.

§. 148. Das oxalsaure Salz entsteht aus dem Kreatin oder Kreatinin durch Kochen der Lösung mit Quecksilberoxyd; mit Kalkmilch scheidet man die Base ab, die nach dem Verdunsten der Lösung im leeren Raume einen farblosen zerfliesslichen Rückstand mit krystallinischer Oberfläche hinterlässt, der ätzend zugleich ammoniakalisch schmeckt. Auf Platinblech lässt sich das Methyluramin fast vollständig verflüchtigen und riecht dabei nach verbranntem Kreatin, es treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus, fällt Chlorbarium und Chlorcalciumlösung, auch schwefelsaure Thonerde und Eisenchlorid, und löst in Ueberschuss zugesetzt diese Niederschläge wieder auf, ferner fällt es Silber, Quecksilber, Blei und Kupfersalze und löst Silberoxyd und Chlorsilber. Mit Barytwasser erhitzt entweicht Ammoniak und, dem Geruch nach zu schliessen, auch Trimethylamin.

Methyluramin-Platinchlorid $C_2H_7N_3, HCl, PtCl_2$. — Orangefarbene Octaëder. — **Salzsaures, salpetersaures** und **schwefelsaures Methyluramin** sind krystallisirbar.

§. 149. **Inosinsäure** $C_5H_8N_2O_{12}$(?) Aus der Fleischflüssigkeit, aus welcher das Kreatin herauskrystallisirt ist, scheiden sich nach Zusatz von Weingeist Krystalle ab, zum grössten Theil aus inosinsaurem Kali und Baryt bestehend. — Die aus dem Barytsalz abgeschiedene Lösung der Säure lässt beim Verdunsten einen nicht krystallisirenden Syrup, der mit Alkohol übergossen in eine harte, pulverige Masse verwandelt wird. — **Inosinsaures Kali.** Prismen, die in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich sind. — **Inosinsaures Natron.** In Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche Nadeln. — **Inosinsaurer Baryt** $C_5H_7BaN_2O_{12} + 7$ aq. Blättchen, die an der Luft verwittern, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol nicht löslich sind. **Inosinsaures Kupferoxyd** und **inosinsaures Silberoxyd** sind blaue oder weisse Niederschläge.

Caffeïn (Theïn) $C_8H_{10}N_4O_4 + 2$ aq.

§. 150. Unter den Zersetzungsproducten desselben findet man Substanzen, die homolog mit einigen aus der Harnsäure dargestellten Verbindungen sind, weshalb das Caffein hier durchgenommen wird.

Das Caffein findet sich im Thee (2 bis 4 pCt.), im Kaffee (0,2 bis 0,4 pCt.), in den Früchten von Paullinia sorbilis (Guarana) und im Paraguay-Thee (Ilex paraguayensis).

Thee oder Kaffee werden mit heissem Wasser ausgezogen, der Auszug mit Bleizucker ausgefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und dann verdunstet; die anschiessenden Caffeinkrystalle können mit Thierkohle oder durch Sublimation gereinigt werden.

Weisse, seidenglänzende Nadeln, von bitterem Geschmack, die bei 150° ihr Krystallwasser verlieren, bei 178° schmelzen und ohne Veränderung sublimiren. In Wasser, Alkohol und Aether ist das Caffein löslich. Mit concentrirter Kalilauge erhitzt entwickelt es Methylamin, mit Salpetersäure oder Chlor wird es in Cholestrophan und andre Producte verwandelt.

Von den Salzen des Caffeins werden viele schon von Wasser zerlegt.

8*

Salzsaures Caffein $C_8 H_{10} N_4 O_4, H Cl$. Rhombische Krystalle, aus welchen Wasser Caffeïn abscheidet. Die Lösung des Caffeins in concentrirter Salzsäure giebt mit Platinchlorid einen gelben, in Wasser, Alkohol und Aether wenig löslichen Niederschlag $C_8 H_{10} N_4 O_4, H Cl, Pt Cl_2$; mit Goldchlorid vermischt scheiden sich bald orangefarbene Nadeln aus $C_8 H_{10} N_4 O_4, H Cl, Au Cl_3$. Aus der weingeistigen Lösung des Caffeins scheiden sich nach Zusatz von Sublimat oder Cyanquecksilber Krystalle ab: $C_8 H_{10} N_4 O_4, 2 Hg Cl$ und $C_8 H_{10} N_4 O_4, 2 Hg Cy$; salpetersaures Silberoxyd scheidet weisse Krystalle ab: $C_8 H_{10} N_4 O_4, N Ag O_6$; schwefelsaures Caffein ist schwierig in Krystallen zu erhalten.

In dem Kaffee soll das Caffein zugleich mit Kali an Kaffeegerbsäure gebunden vorkommen und dieses Doppelsalz durch Verdunsten der weingeistigen Auszüge in Krystallen erhalten werden können.

Beim Einleiten von Chlor in einen Brei von Caffein und Wasser bilden sich Amalinsäure, Cholestrophan, Methylamin und andre Producte.

Amalinsäure (Dimethyl-Alloxantin) $C_{12} H_{12} N_4 O_{14} + 2$ aq. Man unterbricht die Einwirkung des Chlors, ehe alles Caffein gelöst ist und verdampft das Filtrat. Es scheiden sich zuerst farblose Krystalle der Amalinsäure ab, die in kaltem Wasser wenig, mehr in heissem Wasser und nicht in kochendem absoluten Alkohol löslich sind; beim Erhitzen schmelzen sie erst und verflüchtigen sich dann unter Zersetzung. Auf der Haut erzeugen sie wie das Alloxantin rothe Flecke und denselben unangenehmen Geruch; sie reagiren schwach sauer, röthen sich mit Ammoniak und die Verbindung löst sich mit der Farbe des Murexids in Wasser, geben mit Baryt, Kali und Natron eine tief violette Färbung und reduciren das Silber aus seinen Lösungen.

Cholestrophan (Dimethyl-Parabansäure) $C_5 H_6 N_2 O_6$. Aus der Mutterlauge, aus welcher die Amalinsäure angeschossen ist, scheiden sich voluminöse Flocken von Chlorcaffein ($C_8 H_9 Cl N_4 O_4$) ab und nach dem Verdunsten zur Syrupsconsistenz Cholestrophan, von welchem man die letzte Mutterlauge, die noch salzsaures Methylamin enthält, abpresst. Das Cholestrophan krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, die schon bei 100° sublimiren und mit Kali gekocht kohlensaures und oxalsaures Kali bilden und Ammoniak oder Methylamin entwickeln. — Caffein mit Salpetersäure behandelt liefert gleichfalls Cholestrophan.

Das Verhältniss dieser beiden Verbindungen zu Alloxantin und Parabansäure erhellt aus folgenden Formeln:

Alloxantin	$C_8 H_4 N_4 O_{14}$;	Parabansäure	$C_3 H_2 N_2 O_6$,
Dimethyl-Alloxantin	$C_8 (CH_3)_4 N_4 O_{14}$;	Dimethyl-Parabansäure	$C_3 (CH_3)_2 N_2 O_6$.

Theobromin $C_7 H_8 N_4 O_4$.

§. 151. Das Theobromin ist homolog mit dem Caffein. Es kommt vor in den Cacaobohnen.

Die gepulverten Bohnen zieht man mit kochendem Wasser aus, fällt mit Bleizucker, entfernt das überschüssige zugesetzte Blei aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff und verdunstet zur Trockne; aus dem Rückstande wird mit kochendem Alkohol das Theobromin ausgezogen.

Das Theobromin ist ein krystallinisches Pulver, das zwischen 290° und 295° in glänzenden mikroskopischen Krystallen sublimirt, in Wasser, Alkohol und Aether sich wenig löst.

Mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd erwärmt entwickelt sich Kohlensäure. — Gegen Chlor verhält es sich ähnlich dem Caffein.

Mit den Säuren bildet es Salze, von denen einige schon vom Wasser zerlegt werden.

Salzsaures Theobromin $C_7H_8N_4O_4, HCl$. Krystalle, denen Wasser einen Theil der Salzsäure entzieht und die bei 100° alle Salzsäure verlieren. Platinchlorid bildet damit eine krystallisirende Verbindung: $C_7H_8N_4O_4, HCl, PtCl_2 + 4$ aq.

Salpetersaures Theobromin $C_7H_8N_4O_4, NHO_6$. Krystalle, die sich gegen Wasser und Wärme wie die vorige Verbindung verhalten. Die verdünnte Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt setzt glänzende, in Wasser sehr wenig lösliche Nadeln ab: $C_7H_8N_4O_4, NAgO_6$. —

Die fetten Säuren und ihnen verwandte Alkohole.

§. 152. Mit diesen Namen bezeichnet man eine Reihe homologer einbasischer Säuren von der Formel $C_nH_{2n}O_4$ (§. 18), deren kohlenstoffreicheren Glieder Bestandtheile der natürlich vorkommenden Fette sind und eine zu diesen Säuren in bestimmter Beziehung stehende Reihe homologer Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$ (§. 16).

Die wichtigsten Glieder der bis jetzt bekannten Gruppen dieser Reihen sind:

Säuren.		Alkohole.	
1. Formylgruppe	$CH_2O_4 = \left.\begin{matrix}CHO_2\\H\end{matrix}\right\} O_2$ Ameisensäure.	Methylgruppe	$CH_4O_2 = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} O_2$ Holzgeist.
2. Acetylgruppe	$C_2H_4O_4 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2$ Essigsäure.	Aethylgruppe	$C_2H_6O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} O_2$ Weingeist.
3. Propylgruppe	$C_3H_6O_4 = \left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2$ Propionsäure.	Tritylgruppe	$C_3H_8O_2 = \left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\} O_2$ Tritylalkohol.
4. Butyrylgruppe	$C_4H_8O_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_7O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2$ Buttersäure.	Butylgruppe	$C_4H_{10}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\} O_2$ Butylalkohol.
5. Valerylgruppe	$C_5H_{10}O_4 = \left.\begin{matrix}C_5H_9O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2$ Valeriansäure.	Amylgruppe	$C_5H_{12}O_2 = \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\} O_2$ Amylalkohol.
6. Caproylgrpp.	$C_6H_{12}O_4 = \left.\begin{matrix}C_6H_{11}O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2$ Capronsäure.	Hexylgruppe	$C_6H_{14}O_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\H\end{matrix}\right\} O_2$ Hexylalkohol.
7. Oenanthylgr.	$C_7H_{14}O_4 = \left.\begin{matrix}C_7H_{13}O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2$ Oenanthylsäure.		

Säuren.		Alkohole.
8. Caprylgruppe $Є_8Ħ_{16}O_4 = \left.\begin{matrix}Є_8Ħ_{15}O_2\\Ħ\end{matrix}\right\}O_2$ Caprylsäure.		
9. Pelargylgr. $Є_9Ħ_{18}O_4 = \left.\begin{matrix}Є_9Ħ_{17}O_2\\Ħ\end{matrix}\right\}O_2$ Pelargonsäure.		
10. Rutylgrpp. $Є_{10}Ħ_{20}O_4 = \left.\begin{matrix}Є_{10}Ħ_{19}O_2\\Ħ\end{matrix}\right\}O_2$ Caprinsäure.		
11. Laurylgrpp. $Є_{12}Ħ_{24}O_4 = \left.\begin{matrix}Є_{12}Ħ_{23}O_2\\Ħ\end{matrix}\right\}O_2$ Laurinsäure.	—	$\left(Є_{12}Ħ_{26}O_2 = \left.\begin{matrix}Є_{12}Ħ_{25}\\Ħ\end{matrix}\right\}O_2 ?\right)$ Lethal.
12. Cocinylgr. $Є_{13}Ħ_{26}O_4 = \left.\begin{matrix}Є_{13}Ħ_{25}O_2\\Ħ\end{matrix}\right\}O_2$ Cocinsäure.		
13. Myristylgr. $Є_{14}Ħ_{28}O_4 = \left.\begin{matrix}Є_{14}Ħ_{27}O_2\\Ħ\end{matrix}\right\}O_2$ Myristinsäure.	—	$\left(Є_{14}Ħ_{30}O_2 = \left.\begin{matrix}Є_{14}Ħ_{29}\\Ħ\end{matrix}\right\}O_2 ?\right)$ Methal.
14. Stillistearylgruppe ? $Є_{15}Ħ_{30}O_4 = \left.\begin{matrix}Є_{15}Ħ_{29}O_2\\Ħ\end{matrix}\right\}O_2$ Stillistearinsäure?		
15. Palmitylgr. $Є_{16}Ħ_{32}O_4 = \left.\begin{matrix}Є_{16}Ħ_{31}O_2\\Ħ\end{matrix}\right\}O_2$ Palmitinsäure.	—	Cetylgrpp. $Є_{16}Ħ_{34}O_2 = \left.\begin{matrix}Є_{16}Ħ_{33}\\Ħ\end{matrix}\right\}O_2$ Cetylalkohol.
16. Margarylg.? $Є_{17}Ħ_{34}O_4 = \left.\begin{matrix}Є_{17}Ħ_{33}O_2\\Ħ\end{matrix}\right\}O_2$ Margarinsäure.		
17. Stearylgr. $Є_{18}Ħ_{36}O_4 = \left.\begin{matrix}Є_{18}Ħ_{35}O_2\\Ħ\end{matrix}\right\}O_2$ Stearinsäure.	—	$\left(Є_{18}Ħ_{38}O_2 = \left.\begin{matrix}Є_{18}Ħ_{37}\\Ħ\end{matrix}\right\}O_2 ?\right)$ Stethal.
18. Arachylgr. $Є_{20}Ħ_{40}O_4 = \left.\begin{matrix}Є_{20}Ħ_{39}O_2\\Ħ\end{matrix}\right\}O_2$ Arachinsäure.		
19. Cerotylgr. $Є_{27}Ħ_{54}O_4 = \left.\begin{matrix}Є_{27}Ħ_{53}O_2\\Ħ\end{matrix}\right\}O_2$ Cerotinsäure.	—	Cerylgrpp. $Є_{27}Ħ_{56}O_2 = \left.\begin{matrix}Є_{27}Ħ_{55}\\Ħ\end{matrix}\right\}O_2$ Cerylalkohol.
20. Melissylgr. $Є_{30}Ħ_{60}O_4 = \left.\begin{matrix}Є_{30}Ħ_{59}O_2\\Ħ\end{matrix}\right\}O_2$ Melissinsäure.	—	Myricylgr. $Є_{30}Ħ_{62}O_2 = \left.\begin{matrix}Є_{30}Ħ_{61}\\Ħ\end{matrix}\right\}O_2$ Myricylalkohol.

Zu jeder Gruppe gehören ausser der Säure und dem Alkohol noch zahlreiche andre Verbindungen, die dasselbe Radical enthalten; freilich sind bis jetzt nur wenige Gruppen vollständiger untersucht, aber aus dem Character der Homologie kann man schliessen, dass alle mehr oder weniger dieselben Verhältnisse zeigen werden.

Viele Reactionen sprechen dafür, dass in den Säuren das Radical Formyl, worin 1 Aeq. H durch 1 Aeq. eines Alkoholradicals vertreten ist, vorkommt. Demnach wäre:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C(CH_3)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2;$$

Essigsäure Methylameisensäure

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C(C_2H_5)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2;$$

Propionsäure Aethylameisensäure

$$\left.\begin{matrix}C_4H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C(C_3H_7)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2; \text{ u. s. w.}$$

Buttersäure Tritylameisensäure.

Die **Säuren** sind entweder flüssig und in jedem Verhältniss in Wasser und Chlorcalciumlösung (Ameisensäure, Essigsäure) oder nur in Wasser, nicht in Chlorcalciumlösung (Propionsäure, Buttersäure) löslich; die Löslichkeit in Wasser nimmt ab mit Zunahme des Kohlenstoffgehalts, verschwindet zuletzt ganz und in demselben Verhältniss werden die Säuren immer dickflüssiger, zuletzt butterartig und fest. — Der Siedepunkt des untersten Gliedes (Ameisensäure) liegt bei 100° und steigt für jedes folgende Glied um etwa 20°; ohne Zersetzung sind aber nur die untern Glieder der Reihe destillirbar (bis zur Pelargonsäure?)

	Siedepunkt.		Siedepunkt.
Ameisensäure	100°	Capronsäure	198°
Essigsäure	120°	Oenanthylsäure	212°
Propionsäure	140°	Caprylsäure	240°
Buttersäure	164°	Pelargonsäure	260°
Valeriansäure	175°		

Der Schmelzpunkt der festen Säuren steigt ebenfalls mit der Zunahme des Kohlenstoffgehalts.

Zur Trennung der unzersetzt flüchtigen Säuren wendet man besser, als die fractionirte Destillation, die Methode der partiellen Sättigung an.

Von einem Gemische von Valeriansäure und Buttersäure neutralisirt man nur einen Theil mit Natron oder Kali und fügt ihn dem anderen hinzu; bei der Destillation geht nur Buttersäure über, wenn genug Alkali zur Sättigung der ganzen Menge der Valeriansäure zugefügt wurde; ist dieses nicht der Fall gewesen, so muss mit dem Destillat dieselbe Operation wiederholt werden. Der Salzrückstand enthält beide Säuren, wenn mehr Alkali, als zur Sättigung der Valeriansäure hinreichte, angewandt wurde; man zerlegt ihn dann durch Destillation mit Schwefelsäure und verfährt mit dem Destillat noch einmal auf gleiche Weise. — Ein Gemenge von Essigsäure und Buttersäure oder Valeriansäure giebt bei der Destillation nach der partiellen Sättigung entweder reine Buttersäure und Valeriansäure — der Rückstand besteht dann aus buttersaurem oder valeriansaurem und saurem essigsaurem Salze; oder das Destillat enthält ausserdem noch Essigsäure und der Rückstand besteht in diesem Falle nur aus saurem essigsaurem Salze.

Zur Trennung der nicht flüchtigen fetten Säuren kann man die Methode der partiellen Fällung benutzen.

Eine Lösung von etwa gleich viel Stearinsäure und Palmitinsäure in heissem Weingeist wird mit einer Menge essigsaurer Magnesia versetzt, welche bei weitem nicht ausreicht, beide Säuren vollständig auszufällen; im Niederschlage

ist die Stearinsäure, welche das unlöslichste Salz mit der Magnesia bildet, in vorwiegender Menge enthalten; wird die von dem Niederschlage filtrirte Flüssigkeit wieder mit einer unzureichenden Menge Magnesiasalz versetzt, so entsteht ein an Palmitinsäure reicherer Niederschlag; in der dritten auf gleiche Weise ausgeführten Fällung wird fast nur Palmitinsäure enthalten sein, u. s. w. Die Niederschläge werden mit Säuren zerlegt und die ausgeschiedenen fetten Säuren jedes einzelnen Niederschlags noch einmal der partiellen Fällung unterworfen.

Die Alkohole sind entweder flüssig oder fest (Cetylalkohol, Cerylalkohol, Myricylalkohol), die unteren Glieder mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar (Methylalkohol, Aethylalkohol), die Löslichkeit nimmt ab mit Zunahme des Kohlenstoffgehalts, die drei festen Alkohole sind vollkommen unlöslich in Wasser. Die Siedepunkte zeigen die bei den Säuren erwähnte Regelmässigkeit, dass die Differenz zwischen zwei benachbarten Gliedern etwa 20° beträgt; die höhern Glieder destilliren nicht ohne Zersetzung.

	Siedepunkt.
Holzgeist.........	61°
Weingeist........	78°
Tritylalkohol	97°
Butylalkohol	109°
Amylalkohol	132°

Zur Trennung verschiedener Glieder dieser Reihe kennt man noch keinen andern Weg als fractionirte Destillation oder Krystallisation.

Formylgruppe.

§. 153. In den Verbindungen dieser Gruppe ist das Radical Formyl CHO_2 enthalten.

Die vom Typus Wasserstoff sich ableitende Verbindung dieses Radicals, das Aldehyd, $\left.\begin{matrix}CHO_2\\H\end{matrix}\right\}$, ist im isolirten Zustande noch nicht dargestellt, nur die Cyanwasserstoffverbindung desselben (Glycocoll) kennt man.*) Von den übrigen Verbindungen sind bis jetzt dargestellt: (Typus Wasser) die Formylsäure $\left.\begin{matrix}CHO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ und die zusammengesetzten Aether desselben; ferner (Typus Ammoniak) ein Amid; dem Typus Salzsäure angehörige Glieder dieser Gruppe sind unbekannt.

Glycocoll (Leimzucker) $C_2H_5NO_4$.

§. 154. Es ist homolog mit dem Alanin und Leucin und würde sich aus dem Formylaldehyd darstellen lassen, wie diese aus dem Acetylaldehyd und Valeraldehyd erhalten werden.

$$\underset{\text{Formylaldehyd}}{CH_2O_2} + \underset{\text{Cyanwasserstoffsäure.}}{CNH} + 2HO = \underset{\text{Glycocoll.}}{C_2H_5NO_4}.$$

*) In der Formylgruppe kann kein Aceton vorhanden sein, da kein Alkoholradical mit weniger als 1 Aeq. C möglich ist (§. 15).

Mit Benzoesäure verbunden findet sich das Glycocoll in der Hippursäure, mit Cholsäure verbunden in der Glycocholsäure; durch Kochen mit Säuren und Alkalien lässt es sich aus diesen Säuren abscheiden:

$$\underset{\text{Hippursäure}}{C_9H_9NO_6} + 2HO = \underset{\text{Glycocoll}}{C_2H_5NO_4} + \underset{\text{Benzoesäure.}}{C_7H_6O_4}.$$

$$\underset{\text{Glycocholsäure}}{C_{26}H_{43}NO_{12}} + 2HO = \underset{\text{Glycocoll}}{C_2H_5NO_4} + \underset{\text{Cholsäure.}}{C_{24}H_{40}O_{10}}.$$

Es bildet sich auch beim Kochen des Leims mit Säuren oder Alkalien. — Grosse, harte Krystalle, in vier Thln. Wasser, wenig in Weingeist und nicht in Aether löslich; die Lösung reagirt schwach sauer und schmeckt süss; mit Hefe versetzt geht sie nicht in Gährung über. Bei 70° schmelzen die Krystalle unter theilweiser Zersetzung. Mit Kalihydrat geschmolzen entwickeln sich Wasserstoff und Ammoniak, und der Rückstand enthält Cyankalium und oxalsaures Kali. Beim Erwärmen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure entwickeln sich Kohlensäure und Blausäure,

$$\underset{\text{Glycocoll}}{C_2H_5NO_4} + O_4 = CO_4 + \underset{\text{Blausäure.}}{CNH} + 4HO.$$

Mit salpetriger Säure behandelt entsteht Glycollsäure (§. 155).

Das Glycocoll vereinigt sich mit den Oxyden, Säuren und Salzen.

Die Zinkverbindung $C_2H_4ZnNO_4$ + aq. scheidet sich aus der heissen Lösung des Zinkoxyds in Glycolllösung in Krystallen ab.

Die übrigen Metallverbindungen des Glycocolls mit Kali — Baryt — Cadmium ($C_2H_4CdNO_4$ + aq.) — Blei ($C_2H_4PbNO_4$) — Kupfer ($C_2H_4CuNO_4$ + aq.) — Quecksilber ($C_2H_4HgNO_4$ + aq.) — und Silber ($C_2H_4AgNO_4$) — sind leicht löslich und krystallisirbar.

Mit den Säuren geht es lösliche und krystallinische Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen ein, die sich direct erhalten lassen.

Salzsaures $C_2H_5NO_4$, HCl und $2C_2H_5NO_4$, HCl; salpetersaures $C_2H_5NO_4$, NHO_6 und $2C_2H_5NO_4$, NHO_6; schwefelsaures ($2C_2H_5NO_4$, $S_2H_2O_8$?); oxalsaures ($2C_2H_5NO_4$, $C_2H_2O_8$?).

Die Verbindungen des Glycocolls mit Salzen erhält man aus den gemischten Lösungen beim Verdunsten oder auf Zusatz von Weingeist in Krystallen oder als krystallinische Niederschläge.

Die Zusammensetzung folgender ist bestimmt: Glycocoll mit Chlorbarium $C_2H_5NO_4$, $BaCl$ + aq., Salpeter $C_2H_5NO_4$, NKO_6; salpetersaurem Kupferoxyd $C_2H_4CuNO_4$, $NCuO_6$ + 2 aq.; salpetersaurem Silberoxyd $C_2H_5NO_4$, $NAgO_6$. Ausserdem sind viele ähnliche Verbindungen dargestellt.

Glycollsäure $C_4H_8O_{12}$.

§. 155. Glycocoll wird in wässriger Lösung mit salpetriger Säure behandelt und durch Schütteln mit Aether die Glycollsäure entzogen,

$$2(\underset{\text{Glycocoll}}{C_2H_5NO_4}) + 2NO_3 = \underset{\text{Glycollsäure.}}{C_4H_8O_{12}} + 2HO + 4N.$$

Benzoglycolsäure wird mit verdünnten Säuren gekocht,

$$2(\underset{\text{Benzoglycollsäure.}}{C_9H_8O_8}) + 4HO = \underset{\text{Glycollsäure}}{C_4H_8O_{12}} + 2(\underset{\text{Benzoesäure.}}{C_7H_6O_4})$$

Tartronsäure (siehe Weinsäure) wird bis zum Aufhören der Gasentwickelung auf 180° erhalten und der Rückstand (Glycolid) mit Wasser gekocht,

$$\underset{\text{Glycolid}}{C_4 H_4 O_8} + 4 H O = \underset{\text{Glycollsäure.}}{C_4 H_8 O_{12}}.$$

Die ölige Säure scheidet unter eine Glocke neben Schwefelsäure gestellt zerfliessliche, in Weingeist und Aether lösliche Krystalle ab. Die Lösung wird nur von einer ammoniakalischen Bleizuckerlösung gefällt. Die Glycollsäure ist zweibasisch.

Barytsalz $C_4 H_6 Ba_2 O_{12}$, leicht lösliche, krystallinische Krusten. — Zinksalz $C_4 H_6 Zn_2 O_{12} + 4$ aq., krystallinische Krusten. — Silbersalz $C_4 H_6 Ag_2 O_{12} + 2$ aq., glänzende Krystalle.

Glycolid $C_4 H_4 O_8$. (Homolog mit Lactid.)

$$\underset{\text{Tartronsäure}}{2 C_3 H_4 O_{10}} = 2 C O_4 + 4 H O + \underset{\text{Glycolid.}}{C_4 H_4 O_8}.$$

Weisses Pulver, unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, bei längerer Berührung mit letzterem in Glycollsäure übergehend.

Glycollamid $C_4 H_{10} N_2 O_8$. — Tartronsaures Ammoniak verwandelt sich in höherer Temperatur in diese Verbindung,

$$\underset{\text{Tartronsaures Ammoniak}}{2 (C_3 H_3 [N H_4] O_{10})} = \underset{\text{Glycollamid.}}{C_4 H_{10} N_2 O_8} + 2 C O_4 + 4 H O;$$

oder Glycolid wird in erwärmtem Ammoniak gelöst,

$$\underset{\text{Glycolid}}{C_4 H_4 O_8} + 2 N H_3 = \underset{\text{Glycollamid.}}{C_4 H_{10} N_2 O_8}$$

Schöne Krystalle, in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich, schwach süss schmeckend. Bildet mit kochendem Kali unter Ammoniakentwickelung glycollsaures Kali.

§. 156. Homolactinsäure $C_4 H_8 O_{12}$. Findet sich in den Mutterlaugen von der Bereitung des Knallquecksilbers. Farblose und geruchlose syrupartige Flüssigkeit, aus der Luft Feuchtigkeit anziehend, in Alkohol und Aether leicht löslich, über 200° sich zersetzend.

Barytsalz, warzig angehäufte Krystalle, unlöslich in kochendem Alkohol. — Silbersalz $C_4 H_6 Ag_2 O_{12}$; lange Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser.

Ameisensäure $C H_2 O_4$.

§. 157. Sie findet sich in den Ameisen, in den Haaren der Processionsraupe und wahrscheinlich in vielen andern Insecten; ferner in den Brennnesseln, in den Kiefernadeln und zwar in grösserer Menge bei Fäulniss derselben. — Sie bildet sich beim Erhitzen der Blausäure mit Alkalien oder Säuren (§. 93) und der mit Sand gemengten Oxalsäure,

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{C_2 H_2 O_8} = \underset{\text{Ameisensäure}}{C H_2 O_4} + C O_4;$$

bei Oxydation des Holzgeistes,

$$\underset{\text{Holzgeist}}{C H_4 O_2} + 4 O = \underset{\text{Ameisensäure}}{C H_2 O_4} + 2 H O;$$

beim Kochen des Chloroforms, Bromoforms und Jodoforms mit Kali,

$$\underset{\text{Chloroform}}{C H Cl_3} + 4 H O = \underset{\text{Ameisensäure}}{C H_2 O_4} + 3 H Cl;$$

bei Oxydation der Proteinstoffe, des Leims, der Weinsäure, des Zuckers, der Stärke u. s. w. mit wässriger Chromsäure oder Braunstein und verdünnter Schwefelsäure; beim Erhitzen von Stärke, Zucker u. s. w. mit concentrirter Schwefelsäure.

In einem geräumigen Gefässe erhitzt man 10 Thl. Stärke, 37 Thl. Braunstein, 30 Thl. Schwefelsäure und 30 Thl. Wasser, sättigt das Destillat mit Bleioxyd und verdampft es zur Krystallisation.

Die nach einer dieser Methoden gewonnene verdünnte Ameisensäure verwandelt man in das Bleisalz und scheidet aus demselben mit trocknem Schwefelwasserstoffgas in gelinder Wärme die reine Säure ab. *)

Die Ameisensäure ist eine wasserhelle, stechend sauer riechende und rein sauer schmeckende Flüssigkeit; die auf der Haut eine Brandblase verursacht. Ihr spec. Gew. ist 1,23; sie wird unter 0° fest und siedet bei 100°; die Dämpfe sind entzündlich. In Wasser ist sie in allen Verhältnissen löslich.

Ueberschüssige Schwefelsäure zerlegt sie in Wasser und Kohlenoxyd,

$$\text{€}H_2O_4 = \text{€}O_2 + 2HO;$$

oxydirende Substanzen verwandeln sie in Wasser und Kohlensäure; sie scheidet in der Wärme die edlen Metalle regulinisch aus den Salzen ab und fällt aus einer Sublimatlösung Calomel; beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie in Oxalsäure verwandelt,

$$2(\text{€}H_2O_4) = \underset{\text{Oxalsäure.}}{\text{€}_2H_2O_8} + 2H.$$

Die Salze der Ameisensäure sind alle löslich in Wasser und verhalten sich gegen Schwefelsäure und die Lösungen der edlen Metalle wie die freie Säure; Eisenoxydlösungen färben sie roth.

Ameisensaures Ammoniak $\text{€}H(NH_4)O_4$. Zerfliessliche und ohne Zersetzung flüchtige Prismen; die Dämpfe, durch ein auf 200° erhitztes Rohr geleitet, zerfallen in Blausäure und Wasser (§. 93),

$$\underset{\text{Ameisensaures Ammoniak}}{\text{€}H(NH_4)O_4} = \underset{\text{Blausäure.}}{\text{€}NH} + 4HO.$$

Ameisensaures Kali, neutrales und saures, $\text{€}HKO_4 + \text{€}H_2O_4$, Natron, neutrales, $\text{€}HNaO_4 + 2$ aq. und saures, $\text{€}HNaO_4 + \text{€}H_2O_4$ sind zerfliessliche Salze; die sauren verlieren durch Lösen in vielem Wasser oder Abpressen zwischen Papier Säure.

Ameisensaurer Baryt $\text{€}HBaO_4$ — Strontian $\text{€}HSrO_4 + 2$ aq. — Kalk $\text{€}HCaO_4$ — Magnesia $\text{€}HMgO_4$ — Zinkoxyd $\text{€}HZnO_4 + 2$ aq. — Cadmiumoxyd $\text{€}HCdO_4 + 2$ aq. — Manganoxydul $\text{€}HMnO_4 + 2$ aq. — Kupferoxyd $\text{€}HCuO_4 + 4$ aq. — sind leicht lösliche und gut krystallisirende Salze. —

Ameisensaures Bleioxyd $\text{€}HPbO_4$; lange glänzende Nadeln, in 36 Thl. Wasser löslich.

Ameisensaures Silberoxyd bildet Blättchen, die leicht unter Kohlensäureentwickelung Silber abscheiden.

*) Wird das Bleisalz hiebei über 100° erhitzt, so wird die Ameisensäure durch einen zwiebelartig riechenden Körper verunreinigt, der nach einiger Zeit in Nadeln auskrystallisirt.

Ameisensaures Quecksilberoxyd. Beim Lösen des Quecksilberoxyds in kalter verdünnter Ameisensäure bildet sich zuerst diese Verbindung, die bald unter Kohlensäure- und Ameisensäureentwickelung in das Oxydulsalz übergeht,

$$\underset{\text{Oxydsalz}}{4\,\text{Ɛ}\,H\,Hg\,O_4} = \underset{\text{Oxydulsalz.}}{2\,\text{Ɛ}\,H\,Hg_2\,O_4} + \text{Ɛ}\,H_2\,O_4 + \text{Ɛ}\,O_4.$$

Letzteres bildet in 520 Thl. Wasser lösliche Blättchen, die beim Kochen mit Wasser sich vollständig zersetzen;

$$\underset{\text{Oxydulsalz}}{2\,\text{Ɛ}\,H\,Hg_2\,O_4} = 4\,Hg + \underset{\text{Ameisensäure.}}{\text{Ɛ}\,H_2\,O_4} + \text{Ɛ}\,O_4.$$

Methylgruppe.

§. 158. In den zu dieser Gruppe gehörenden Verbindungen ist das Radical $\text{Ɛ}\,H_3$ Methyl enthalten. Die wichtigsten Glieder derselben sind:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\};$ Typus	$\left.\begin{matrix}\text{Ɛ}H_3\\H\end{matrix}\right\};$ Methylwasserstoff	$\left.\begin{matrix}\text{Ɛ}H_3\\Zn\end{matrix}\right\};$ Zinkmethyl	$\left.\begin{matrix}\text{Ɛ}H_3\\\text{Ɛ}H_3\end{matrix}\right\};$ Methyl	$\left.\begin{matrix}As(\text{Ɛ}H_3)_2\\As(\text{Ɛ}H_3)_2\end{matrix}\right\}$ Kakodyl
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2;$ Typus	$\left.\begin{matrix}\text{Ɛ}H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2;$ Methylalkohol	$\left.\begin{matrix}\text{Ɛ}H_3\\\text{Ɛ}H_3\end{matrix}\right\}O_2;$ Methyläther	$\left.\begin{matrix}S\\\text{Ɛ}H_3\end{matrix}\right\}O_2;$ Zusammengesetzte Methyläther einbasischer Säuren	$\left(\left.\begin{matrix}S\\(\text{Ɛ}H_3)_2\end{matrix}\right\}O_4\ ^{*)}\right)$ Zusammengesetzte Methyläther zweibas. Säuren
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2;$ Typus	$\left.\begin{matrix}\text{Ɛ}H_3\\H\end{matrix}\right\}S_2;$ Methylsulfhydrat	$\left.\begin{matrix}\text{Ɛ}H_3\\\text{Ɛ}H_3\end{matrix}\right\}S_2$ Schwefelmethyl		
$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\};$ Typus	$\left.\begin{matrix}\text{Ɛ}H_3\\Cl\end{matrix}\right\};$ Chlormethyl	$\left.\begin{matrix}\text{Ɛ}H_3\\Br\end{matrix}\right\};$ Brommethyl	$\left.\begin{matrix}\text{Ɛ}H_3\\J\end{matrix}\right\};$ Jodmethyl	$\left.\begin{matrix}\text{Ɛ}H_3\\Cy\end{matrix}\right\}.$ — Cyanmethyl
$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.;$ Typus	$N\left\{\begin{matrix}\text{Ɛ}H_3\\H\\H\end{matrix}\right.;$ Methylamin	$N\left\{\begin{matrix}\text{Ɛ}H_3\\\text{Ɛ}H_3\\H\end{matrix}\right.;$ Bimethylamin	$N\left\{\begin{matrix}\text{Ɛ}H_3\\\text{Ɛ}H_3\\\text{Ɛ}H_3\end{matrix}\right.;$ Trimethylamin	$Sb\left\{\begin{matrix}\text{Ɛ}H_3\\\text{Ɛ}H_3\\\text{Ɛ}H_3\end{matrix}\right.$ Antimonmethyl
$\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2;$ Typus	$\left.\begin{matrix}N(\text{Ɛ}H_3)_4\\H\end{matrix}\right\}O_2.$ Tetramethylammoniumoxydhydrat.			

§. 159. Der Kohlenwasserstoff $\text{Ɛ}_n\,H_{2n}$ (§. 10) dieser Gruppe, das Methylen $\text{Ɛ}\,H_2$, welcher wahrscheinlich bei Zersetzung des Chlormethyls in höherer Temperatur sich bildet, ist noch nicht näher untersucht.

*) S bedeutet ein Säureradical.

Methylwasserstoff (Sumpfgas) CH_4.

§. 160. Er bildet sich bei Fäulniss organischer Materien unter Wasser (in Sümpfen), in Kohlenbergwerken (schlagende Wetter), strömt an vielen Stellen aus dem Erdboden und brennt an einigen Orten schon seit den ältesten Zeiten. Bei der Destillation sehr vieler organischer Stoffe tritt er auf (Holz, Steinkohle, Harz, Fett); beim Erhitzen essigsaurer Salze mit überschüssigem Natronkalk,

$$\underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_4} = CO_4 + \underset{\text{Methylwasserstoff}}{CH_4};$$

bei Zersetzung des Zinkmethyls mit Wasser,

$$\underset{\text{Zinkmethyl}}{CH_3Zn} + 2HO = \underset{\text{Methylwasserstoff}}{CH_4} + \underset{\text{Zinkoxydhydrat}}{ZnHO_2};$$

bei Substitution des Chlors durch Wasserstoff im Perchlormethylchlorür (CCl_4) mittelst Kaliumamalgam (§. 189) u. s. w.

Der Methylwasserstoff ist farblos und geruchlos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, von 0,557 spec. Gew.; Wasser absorbirt $^1/_{27}$ Vol. Er ist brennbar und mit Luft gemengt explodirt er heftig in Berührung mit brennenden Körpern.

4 Vol. Chlor mit 2 Vol. des Gases gemengt, vereinigen sich nicht im Dunkeln, explodiren aber durch den electrischen Funken und auch nach einiger Zeit im Lichte unter Abscheidung von Kohle; gleiche Vol. beider Gase vereinigen sich in zerstreutem Lichte zu einem brennbaren Gase, wahrscheinlich $CH_2\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}$, aus dem durch fortgesetzte Einwirkung des Chlors dieselben Producte, wie aus Methylchlorür $\left(CH_3\left.\begin{matrix}\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$ entstehen (§. 187).

Das Gas $CH_2\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}$ scheint sich auch beim Erhitzen einer syrupdicken Lösung der Kakodylsäure in Salzsäure zu bilden. Es ist geruchlos, wird nicht flüssig bei —17°, besitzt ein spec. Gew. von 1,763, brennt mit grüner Flamme. Wasser absorbirt sein 2,6faches Vol., Alkohol absorbirt es reichlich, Aether weniger.

Zinkmethyl CH_3Zn.

§. 161. Es wird bei Zersetzung des Jodmethyls durch Zink erhalten (§. 162). — Farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, an der Luft sich entzündend und mit blauer glänzender Flamme unter Abscheidung von Zinkoxyd brennend. Wasser wird davon mit derselben Heftigkeit wie von Kalium zersetzt, wobei Methylwasserstoff und Zinkoxydhydrat entstehen (§. 160).

Methyl C_2H_6.

§. 162. Dieser Kohlenwasserstoff entsteht zugleich mit Zinkmethyl und Jodzink, wenn Zink auf Jodmethyl bei 150° einwirkt. Beim Oeffnen des Rohrs, worin die Zersetzung ausgeführt wurde, entweicht es in Gasform und aus dem Rückstande kann in einer Wasserstoffatmosphäre das Zinkmethyl abdestillirt werden:

$$\underset{\text{Jodmethyl}}{CH_3J} + 2Zn = \underset{\text{Zinkmethyl}}{CH_3Zn} + ZnJ;$$

$$\underset{\text{Jodmethyl}}{CH_3J} + \underset{\text{Zinkmethyl}}{CH_3Zn} = \underset{\text{Methyl.}}{C_2H_6} + ZnJ.$$

Es bildet sich auch bei Zersetzung einer Lösung von essigsaurem Kali durch den galvanischen Strom (§. 241),

$$2 (C_2 H_3 K O_4) + 2 H O = C_2 H_6 + C O_4 + 2 H + C K_2 O_4.$$
Essigsaures Kali — Methyl — Kohlensaures Kali.

Das Methyl ist ein farbloses geruchloses Gas von 1,0365 spec. Gew., fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist; es condensirt sich nicht bei —16° und brennt mit blauer nicht leuchtender Flamme. Chlor ist im Dunkeln ohne Einwirkung darauf; im Lichte bildet 1 Vol. Methyl mit 2 Vol. Chlor, ohne Aenderung des Vol., 2 Vol. Salzsäure und 1 Vol. $C_2 H_4 Cl_2$.

Methylalkohol (Holzgeist) $C H_4 O_2$.

§. 163. Mit vielen andern Producten entsteht er bei der Destillation des Holzes für sich, oder beim Erhitzen desselben mit Kalihydrat; bei Destillation des Oels von Gaultheria procumbens mit Kali geht Holzgeist mit den Wasserdämpfen über. *)

Um ihn aus den Destillationsproducten des Holzes abzuscheiden, destillirt man $^1/_{10}$ der vom Theer abgegossenen Flüssigkeit im Wasserbade ab, rectificirt das Destillat über Aetzkalk und destillirt dann mit überschüssigem Chlorcalcium aus dem Wasserbade. Die beigemengten Stoffe verflüchtigen sich, während eine bei 100° nicht zersetzbare Verbindung des Holzgeistes mit Chlorcalcium zurückbleibt, aus welcher er durch Wasser abgeschieden und dann abdestillirt wird.

Aus dem rohen Holzgeist kann auch reiner Oxalsäure-Methyläther dargestellt und durch Destillation mit Kali reiner Holzgeist daraus abgeschieden werden.

Der Holzgeist ist ein wasserhelles, dünnflüssiges Liquidum, empyreumatisch und zugleich nach Weingeist riechend, von 0,79 spec. Gew.; er ist brennbar, mischt sich mit Wasser, Weingeist und Aether in jedem Verhältniss und siedet bei 61°; das spec. Gew. des Dampfes ist 1,12.

Holzgeist mischt sich mit flüchtigen und fetten Oelen, löst viele Harze, auch Salze, z. B. Chlorcalcium, ferner Kali- und Natronhydrat und wasserfreien Baryt. Schwefelsaure Salze fällt er aus ihren Lösungen.

Natronkalk verwandelt den Holzgeist in höherer Temperatur unter Entwickelung von Wasserstoff in Ameisensäure oder Oxalsäure; Ameisensäure und andere Producte bilden sich auch, wenn die Dämpfe des Holzgeistes mit Platinschwarz und Sauerstoff in Berührung kommen, wenn er mit Braunstein und Schwefelsäure, mit Salpetersäure u. s. w. erhitzt wird. — Concentrirte Schwefelsäure mischt sich unter starker Wärmeentwickelung mit dem Holzgeist, beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt Methylschwefelsäure; mit überschüssiger Schwefelsäure destillirt gehen Methyläther, Kohlensäure, schweflige Säure und Schwefelsäure-Methyläther über und der Rückstand schwärzt sich. — Chlor

*) Statt des Methylalkohols soll in den Destillationsproducten des Holzes zuweilen ein anderer Stoff enthalten sein, Lignon oder Xylit genannt. Es ist eine farblose, brennbare, mit Wasser, Weingeist und Aether mischbare Flüssigkeit, die bei 60°—61° siedet; seine Zusammensetzung und Eigenschaften sind noch wenig bekannt.

bildet mit dem Holzgeist mehrere Substitutionsproducte; mit Chlorkalk destillirt bildet sich Chloroform, und auf Zusatz von Brom oder Jod zur Lösung des Kalis in Holzgeist entstehen Bromoform und Jodoform. — Wird Holzgeist mit Antimonchlorid, Eisenchlorid und Zinnchlorid destillirt, so erhält man Methyläther, Chlormethyl und zuletzt Kohlenwasserstoffe. Wird er mit Salmiak auf 300° erhitzt, so bilden sich salzsaures Methylamin, Bimethylamin und Trimethylamin.

Kaliummethylat $\left.\begin{matrix}\text{Є}H_3\\K\end{matrix}\right\}O_2$; Kalium entwickelt Wasserstoff aus dem Holzgeist und es scheiden sich rhombische Tafeln des Methylats ab. — Baryt mit Holzgeist. $\text{Є}H_4O_2$, Ba O. Wasserfreier Baryt löst sich in Holzgeist unter starker Wärmeentwickelung und aus der Lösung krystallisiren beim Verdunsten im leeren Raume Nadeln. — Chlorcalcium mit Holzgeist $2\,\text{Є}H_4O_2$, Ca Єl; es ist eine in zerfliesslichen Tafeln krystallisirende Verbindung.

§. 164. Methylal $\text{Є}_3H_8O_4$. Es bildet sich bei Destillation des Holzgeistes mit Braunstein und Schwefelsäure. Dem Essigäther ähnlich riechende, in 3 Thl. Wasser lösliche Flüssigkeit, die bei 42° siedet und deren Dampfdichte 2,625 ist. Mit oxydirenden Substanzen behandelt, geht sie in Ameisensäure über.

Chlorsubstitutionsproducte des Holzgeistes.

§. 165. Im zerstreuten Licht wird das Chlorgas von Holzgeist ruhig absorbirt, im Sonnenlicht kann Explosion stattfinden; es entwickeln sich Salzsäure, Methylchlorür und später Kohlensäure; bald scheidet sich ein Oel ab, und unterbricht man die Operation, so schiessen nach einigen Stunden Krystalle daraus an, die bei fortgesetztem Einleiten des Chlors wieder verschwinden. Das Endproduct ist eine ölige Flüssigkeit, von der Zusammensetzung $\text{Є}_3H_3\text{Єl}_3O_2$, die sich nicht ohne Zersetzung destilliren lässt.

Die Krystalle, welche sich bei Unterbrechung der Operation abscheiden, sind zusammengesetzt $\text{Є}_5H_{10}\text{Єl}_2O_4$; sie sind in Aether und Weingeist, nicht in Wasser löslich, schmelzen bei 50°, gerathen bei 75° ins Sieden, wobei aber Zersetzung eintritt. — Durch fortgesetzte Einwirkung des Chlors auf die in Holzgeist gelösten Krystalle entsteht ein gelbes Oel, $\text{Є}_3H_2\text{Єl}_4O_2$, das an der Luft unter Wasseraufnahme Krystalle bildet, $\text{Є}_3H_2\text{Єl}_4O_2 + 8$ aq.; diese lassen sich aus Wasser, Weingeist und Aether umkrystallisiren, schmelzen bei 35°, sind nicht ohne Zersetzung destillirbar; Phosphorsäureanhydrid entzieht ihnen die 8 Aeq. Wasser wieder und das Oel $\text{Є}_3H_2\text{Єl}_4O_2$ geht beim Erhitzen farblos über.

Die beiden ölförmigen Producte lassen sich als dreifach und vierfach gechlortes Aceton betrachten,

$\text{Є}_3H_6O_2$ —	$\text{Є}_3H_3\text{Єl}_3O_2$ —	$\text{Є}_3H_2\text{Єl}_4O_2$.
Aceton	Dreifach gechlortes Aceton	Vierfach gechlortes Aceton.

Da das Aceton die Methylverbindung des Acetylaldehyds (§. 235) und das Radical Acetyl Formyl-Methyl ist, so schliesst das Aceton 2 Aeq. Methyl ein, und die Bildung der gechlorten Acetone aus dem Methylalkohol ist erklärlich.

Methyläther $\text{Є}_2H_6O_2$.

§. 166. Holzgeist wird mit concentrirter Schwefelsäure oder überschüssiger wasserfreier Borsäure erhitzt.

Der Methyläther ist ein Gas, das bei —16° sich nicht condensirt, mit blasser Flamme brennt und ätherisch riecht. Wasser löst 37 Vol. desselben, Alkohol und Holzgeist absorbiren es noch leichter; concentrirte Schwefelsäure nimmt eine bedeutende Menge des Methyläthers auf, der auf Zusatz von Wasser wieder entweicht; Schwefelsäureanhydrid vereinigt sich damit zu Schwefelsäure-Methyläther. Chlorgas mit Methyläther gemischt verursacht Explosion.

Die Einwirkung des Chlors geht ohne Explosion vor sich, wenn beide Gase zugleich in einen Ballon geleitet werden, so dass sie sich allmälig vermischen. Es entsteht zuerst ein leicht bewegliches Liquidum, $C_2H_4Cl_2O_2$, das an der Luft raucht, bei 105° ohne Zersetzung siedet und von Wasser langsam zersetzt wird. Lässt man hierauf wieder Chlor einwirken, so bildet sich $C_2H_2Cl_4O_2$, eine bei 130° siedende Flüssigkeit und zuletzt Perchlormethyläther, $C_2Cl_6O_2$, eine Flüssigkeit, die sich bei der Destillation wahrscheinlich zerlegt.

Methylsulfhydrat CH_4S_2.

§. 167. Lösungen von methylschwefelsaurem Kalk und Kaliumsulfhydrat werden gemischt und destillirt.

Das Methylsulfhydrat ist eine farblose, stinkende, bei 21° siedende Flüssigkeit, die in Wasser wenig löslich ist und mit Quecksilberoxyd eine weisse, krystallisirbare Verbindung giebt $\left(\left.\begin{matrix}CH_3\\Hg\end{matrix}\right\}S_2\ ?\right)$ Mit Brom liefert es gelbe, sehr flüchtige Octaëder CH_3BrS_2.

Schwefelmethyl $C_2H_6S_2$.

§. 168. Chlormethyl wird durch eine Lösung des einfach Schwefelkaliums in Holzgeist geleitet.

Es ist eine sehr bewegliche, unangenehm riechende Flüssigkeit, bei 41° siedend; das spec. Gew. des Dampfes ist 2,115. Mit Sublimat und Platinchlorid geht es krystallisirende Verbindungen ein: $C_2H_6S_2, 2\,HgCl$ und $C_2H_6S_2, PtCl_2$.

Chlor wirkt auf Schwefelmethyl heftig ein. Das erste Product, welches sich bei vorsichtigem Zuleiten des Chlors bildet, ist ein schweres, gelbes, unangenehm riechendes und nicht unzersetzt siedendes Oel $C_2H_4Cl_2S_2$; setzt man dasselbe wiederum der Einwirkung des Chlorgases aus, so erhält man als zweites Substitutionsproduct $C_2H_2Cl_4S_2$, das gleichfalls ein gelbes, nicht unzersetzt siedendes Oel ist; aus diesem entsteht durch Einwirkung des Chlorgases im Sonnenlicht eine flüssige Verbindung $C_2Cl_6S_2$, die eine gelbe Farbe und starken durchdringenden Geruch besitzt und zwischen 156° und 160° siedet.

Zweifach Schwefelmethyl $C_2H_6S_4$.

§. 169. Chlormethyl wird durch eine weingeistige Lösung von zweifach Schwefelkalium geleitet, oder concentrirte Lösungen von zweifach Schwefelkalium und methylschwefelsaurem Kalk gemischt und destillirt.

Es ist eine stark lichtbrechende, unangenehm nach Zwiebeln riechende Flüssigkeit, kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich; es siedet zwischen 115° und 118° und die Dampfdichte ist 3,31. Chlor und Brom wirken heftig darauf ein, ersteres scheidet anfangs Krystalle von der Zusammensetzung $C_2H_4Cl_2S_4$ ab, die durch fortgesetzte Einwirkung des Chlors in $C_2Cl_6S_2$ (§. 168) verwandelt werden.

Salpetersäure oxydirt das zweifach Schwefelmethyl zu methylschwefliger Säure; concentrirte Kalilauge verändert es nicht.

Dreifach Schwefelmethyl $C_2H_6S_6$, bildet sich wie die vorige Verbindung bei Anwendung von fünffach Schwefelkalium; es ist eine bei etwa 200° siedende gelbliche Flüssigkeit, die sich gegen Chlor und Salpetersäure wie das zweifach Schwefelmethyl verhält.

Methylschweflige Säure $CH_4S_2O_6$.

§. 170. Sie wird durch Oxydation des zweifach oder dreifach Schwefelmethyls, oder Sulfocyanmethyls, oder durch Reduction der chlormethylschwefligen Säure in alkalischer Lösung mittelst des galvanischen Stroms und durch Einwirkung von Kaliumamalgam auf trichlorschwefligsaures Kali erhalten.

Die methylschweflige Säure ist eine dicke Flüssigkeit, die sich erst über 130° zersetzt. Sie bildet lösliche und krystallisirbare Salze.

Ammoniaksalz, zerfliessliche Krystalle; Kalisalz, neutrales $CH_3KS_2O_6$; in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nicht lösliche Nadeln; saures $CH_3KS_2O_6$, $CH_4S_2O_6$; voriges Salz wird in methylschwefliger Säure gelöst und im Vacuum verdunstet; zerfliessliche Krystalle. Barytsalz $CH_3BaS_2O_6$; an der Luft unveränderliche rhombische Tafeln. Kupfersalz $CH_3CuS_2O_6 + 5$ aq., leicht lösliche Krystalle. Bleisalz $CH_3PbS_2O_6 +$ aq., grosse, an der Luft unveränderliche Krystalle; $CH_3PbS_2O_6$, 2 PbO; amorphe Masse. Silbersalz $CH_3AgS_2O_6$; kleine Blättchen.

Chlorsubstitutionsproducte der methylschwefligen Säure.

§. 171. Diese Verbindungen stellt man durch Reduction mittelst des galvanischen Stroms aus der trichlormethylschwefligen Säure dar, welche ihrerseits aus ihrem Chlorür durch Behandeln mit Kali sich bildet.

Wird durch die saure Lösung der trichlormethylschwefligen Säure anhaltend ein galvanischer Strom geleitet, so bildet sich chlormethylschweflige Säure $CH_3ClS_2O_6$.

Man sättigt mit kohlensaurem Kali die saure Flüssigkeit, verdampft zur Trockene und zieht aus dem Rückstande mit heissem Weingeist das chlormethylschwefligsaure Kali, aus welcher Lösung Schwefelsäure das Kali fällt.

Sie ist eine dickliche Flüssigkeit und kann auf 140° ohne Zersetzung zu erleiden erhitzt werden. Die Salze sind löslich, liefern beim Erhitzen schweflige Säure und Wasser (keine Salzsäure) und hinterlassen ein Chlorür.

Kalisalz $CH_2ClKS_2O_6$; aus heisser alkoholischer Lösung in kleinen Nadeln anschiessend, die beim Erhitzen sich zerlegen:

$$CH_2ClKS_2O_6 = S_2O_4 + 2HO + KCl + C.$$

Bleisalz $CH_2ClPbS_2O_6$; in Wasser sehr lösliche Nadeln. Silbersalz $CH_2ClAgS_2O_6$; kleine zerfliessliche Krystalle.

Die bichlormethylschweflige Säure $CH_2Cl_2S_2O_6$, kann aus ihrem Chlorür mit Kali oder aus der trichlormethylschwefligen Säure durch Reduction mit Zink gewonnen werden.

Man fällt aus der weingeistigen Lösung des Kalisalzes mit Schwefelsäure das Kali, verdunstet das Filtrat, entfernt mit Barytwasser die Schwefelsäure und entzieht dem eingedampften Filtrat mit Aether die bichlormethylschweflige Säure.

Im Vacuum krystallirt sie in kleinen, zerfliesslichen Prismen, die 140° ohne Zersetzung ertragen können. Die Salze sind löslich in Wasser und entwickeln beim Erhitzen Salzsäure, schweflige Säure u. s. w.

Kalisalz $CHCl_2KS_2O_6$; in heissem Alkohol lösliche Blättchen. Silbersalz $CHCl_2AgS_2O_6$; am Lichte sich leicht schwärzende Krystalle.

Das Chlorür der bichlormethylschwefligen Säure $CHCl_3S_2O_4$ $\left(\begin{matrix} CHCl_2S_2O_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}?\Big)$ wird durch reducirende Substanzen, z. B. schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür, aus der entsprechenden Verbindung der trichlormethylschwefligen Säure erhalten; es ist nur in Lösung bekannt, welche sich beim Abdampfen zersetzt (in Carbonylchlorür, Schwefelsäure und schweflige Säure.) Chlor fällt aus der wässrigen Lösung das Chlorür der trichlormethylschwefligen Säure, beim Kochen mit Kali entstehen Chlorkalium und bichlormethylschwefligsaures Kali.

Die trichlormethylschweflige Säure $CHCl_3S_2O_6 + 2$ aq. bildet sich beim Kochen ihres Chlorürs mit Kali oder Baryt. Aus dem Barytsalze wird mit Schwefelsäure die trichlorschwefligen Säuren abgeschieden. Kleine farblose Prismen, bei 130° im Krystallwasser schmelzend, bei 160° unter theilweiser Zersetzung sich verflüchtigend; Salpetersäure, Königwasser und Chromsäure lassen sie selbst beim Kochen unverändert.

Die Salze sind löslich in Wasser und liefern beim Erhitzen Carbonylchlorür, schweflige Säure und ein Chlorür.

Kalisalz $CCl_3KS_2O_6 + 2$ aq.; kleine efflorescirende Krystalle, erst über 300° sich zersetzend,

$$CCl_3KS_2O_6 = S_2O_4 + CO_2Cl_2 + KCl$$

Barytsalz $CCl_3BaS_2O_6 +$ aq. Blättchen. Kupfersalz $CCl_3CuS_2O_6 + 5$ aq.; blaue Tafeln. Bleisalz $CCl_3PbS_2O_6 + 2$ aq.; grosse Tafeln. Silbersalz $CCl_3AgS_2O_6 + 2$ aq.; farblose Prismen, deren Lösung sich leicht schwärzt.

Das Chlorür der trichlormethylschwefligen Säure $CCl_4S_2O_4$ $\left(\begin{matrix} CCl_3S_2O_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}\Big)$ bildet sich bei Einwirkung des feuchten Chlorgases auf Schwefelkohlenstoff (§. 86). Weisse flüchtige Krystalle, unlöslich in Wasser und den Säuren, löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, bei 135° schmelzend, bei 170° mit Wasserdämpfen destillirend; die Dampfdichte ist 7,43. Sie besitzen einen penetranten Geruch und ihr Dampf reizt die Augen zu Thränen. Die trockenen Krystalle reagiren nicht auf Pflanzenfarben, die feuchten reagiren sauer. Die Dämpfe durch ein glühendes Rohr geleitet zersetzen sich,

$$2(CCl_4S_2O_4) = \underset{\text{Chlorkohlenstoff.}}{C_2Cl_4} + 4Cl + 2S_2O_4;$$

mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure destillirt tritt ebenfalls Zersetzung ein,

$$CCl_4S_2O_4 + 2HO = S_2O_4 + 2HCl + \underset{\text{Carbonylchlorür.}}{CO_2Cl_2};$$

mit Wasser und Luft in Berührung entstehen Salzsäure, schweflige Säure, Schwefelsäure und Kohlensäure. Mit Kalilauge setzt sich dieses Chlorür in Chlorkalium und trichlorschwefligsaures Kali um; von reducirenden Substanzen wird es in das Chlorür der bichlormethylschwefligen Säure verwandelt.

Methylschwefelsäure $ȻĦ_4 S_2 O_8$.

§. 172. Sie bildet sich beim Vermischen von zwei Theilen Schwefelsäure mit einem Thl. Holzgeist, und schiesst zuweilen in Krystallen an. Rein erhält man sie durch Zersetzung des Barytsalzes oder durch freiwillige Verdunstung einer Lösung des Schwefelsäure-Methyläthers in heissem Wasser. — Farblose, leicht veränderliche Krystalle. Die methylschwefelsauren Salze sind alle leicht löslich und dienen zur Darstellung andrer Methylverbindungen.

Kalisalz $ȻĦ_3 KS_2 O_8$ + aq.; zerfliessliche Tafeln, die bei der Destillation viel Schwefelsäure-Methyläther liefern,

$$2(ȻĦ_3 KS_2 O_8) = \underset{\text{Schwefelsäure-Methyläther}}{Ȼ_2 Ħ_6 S_2 O_8} + \underset{\text{Schwefelsaures Kali.}}{S_2 K_2 O_8}$$

Barytsalz $ȻĦ_3 Ba S_2 O_8$ + 2 aq. Das Gemisch von Holzgeist und Schwefelsäure wird nach dem Verdünnen mit kohlensaurem Baryt gesättigt und das Filtrat verdunstet. Sehr lösliche Blätter. Kalksalz $ȻĦ_3 Ca S_2 O_8$; zerfliessliche Octaëder. Bleisalz $ȻĦ_3 Pb S_2 O_8$ + aq. und 2 aq. Zerfliessliche Prismen (1 aq.) oder Tafeln (2 aq.).

Schwefelsäure-Methyläther $Ȼ_2 Ħ_6 S_2 O_8$.

§. 173. Er entsteht aus Methyläther und Schwefelsäureanhydrid, bei Destillation von 1 Thl. Holzgeist mit 8 Thln. Schwefelsäure oder beim Erhitzen der methylschwefelsauren Salze. — Der Schwefelsäure-Methyläther ist ein farbloses, öliges Liquidum von lauchartigem Geruch, bei 188° siedend, von kaltem Wasser langsam, von heissem rasch zersetzt werdend.

Mit Kochsalz erhitzt entwickelt sich Chlormethyl, mit benzoesaurem Kali, ameisensaurem Kali u. s. w. destillirt, gehen Benzoesäure-Methyläther, Ameisensäure-Methyläther u. s. w. über. Von trockenem Ammoniak wird er unter Wärmeentwickelung in Holzgeist und Sulfaminsäure-Methyläther verwandelt,

$$Ȼ_2 Ħ_6 S_2 O_8 + NĦ_3 = \underset{\text{Holzgeist}}{ȻĦ_4 O_2} + \underset{\text{Sulfaminsäure-Methyläther.}}{ȻĦ_5 NS_2 O_6}; \quad \left(\left.\begin{matrix} NĦ_2 (S_2 O_4) \\ ȻĦ_3 \end{matrix}\right\} O_2\right)$$

Sulfaminsäure-Methyläther (Sulfamethylan) $ȻĦ_5 NS_2 O_6$. Schwefelsäure-Methyläther wird in wässrigem Ammoniak gelöst, und im leeren Raume die Lösung verdunstet; man erhält grosse sehr zerfliessliche Krystalle des Sulfamethylans.

Salpetrigsäure-Methyläther $ȻĦ_3 NO_4$.

§. 174. Salpetersäure, Holzgeist und Kupfer lässt man auf einander wirken; es geht ein Gas über, das in Vorlagen, die auf — 30° bis — 40° abgekühlt sind, verdichtet wird. — Bei — 12° siedende Flüssigkeit.

Entsteht auch bei Behandlung des Brucins mit Salpetersäure.

Salpetersäure-Methyläther $\mathrm{\bar{C}\bar{H}_3\,NO_6}$.

§. 175. Ein Thl. gepulverter Salpeter wird mit einem Gemisch von zwei Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. Holzgeist übergossen; der Salpetersäure-Methyläther destillirt ohne Anwendung äusserer Wärme über. — Er ist ein farbloses, schwach ätherisch riechendes Liquidum, wenig löslich im Wasser, bei 66° siedend; Dampfdichte 2,64. Er brennt mit gelber Flamme, der Dampf detonirt bei 150°.

Borsäure-Methyläther $\mathrm{\bar{C}_3\,\bar{H}_9\,BO_6}$.

§. 176. Chlorbor wird in wasserfreien Holzgeist geleitet

$$\underset{\text{Holzgeist}}{3\,(\mathrm{\bar{C}\bar{H}_4\,O_2})} + \mathrm{B\bar{C}l_3} = \underset{\text{Borsäure-Methyläther.}}{\mathrm{\bar{C}_3\bar{H}_9BO_6}} + 3\,\mathrm{\bar{H}\bar{C}l}.$$

Er ist eine farblose, penetrant riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, bei 72° siedend; Dampfdichte 3,66. Er brennt mit grüner Flamme unter Verbreitung von Borsäuredämpfen. Wasser zersetzt ihn.

Gepulverte, wasserfreie Borsäure erhitzt sich stark mit Holzgeist; erwärmt man bis auf 110° und zieht den gepulverten Rückstand mit Aether aus, so hinterlässt dieser nach dem Verdunsten und Erhitzen auf 200° eine weiche, durchsichtige Masse, welche ein anders zusammengesetzter Borsäure-Methyläther ist.

Methylkohlensäure $\mathrm{\bar{C}_2\,\bar{H}_4\,O_6}$.

§. 177. Nur das Barytsalz, $\mathrm{\bar{C}_2\,\bar{H}_3\,Ba\,O_6}$, ist bekannt, welches durch Kohlensäure aus einer Lösung des Baryts im Holzgeist in weissen Schuppen gefällt wird. Es ist unlöslich in Alkohol und Holzgeist, löslich in kaltem Wasser, aus welcher Lösung bald unter Kohlensäureentwickelung kohlensaurer Baryt gefällt wird; heisses Wasser zersetzt ihn sogleich.

Chlorkohlensäure-Methyläther (Chlorür der Methylkohlensäure)

$$\mathrm{\bar{C}_2\,\bar{H}_3\,\bar{C}l\,O_4}\ \left(\left.\begin{matrix}\mathrm{\bar{C}_2\,\bar{H}_3\,O_4}\\ \mathrm{\bar{C}l}\end{matrix}\right\}?\right)$$

§. 178. Es entsteht bei Einwirkung des Carbonylchlorürs auf Holzgeist und ist eine farblose, penetrant riechende Flüssigkeit, die unter 100° siedet; mit Ammoniak bildet sie Salmiak und Carbaminsäure-Methyläther.

Carbaminsäure-Methyläther (Urethylan) $\mathrm{\bar{C}_2\,\bar{H}_5\,NO_4}$

$$\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{N\bar{H}_2(\bar{C}O_2)}\\ \mathrm{\bar{C}\bar{H}_3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}\ \text{oder}\ \mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{\bar{C}_2\,\bar{H}_3\,O_4}\\ \mathrm{\bar{H}}\\ \mathrm{\bar{H}}\end{matrix}\right.?\right)$$

§. 179. Dieser Aether wird, ausser durch Einwirkung des Ammoniaks auf das Chlorür der Methylkohlensäure, durch Sättigen des Holzgeistes mit Cyansäure oder Chlorcyan dargestellt. Er krystallisirt in zerfliesslichen Tafeln, die zwischen 52° und 55° schmelzen und bei 177° sieden; die Dampfdichte ist 2,62; bei gewöhnlicher Temperatur lösen 100 Thl. Wasser 217 Thl. und 100 Thl. Weingeist 73 Thl. des Urethylans. Verdünnte Säuren und Alkalien zerlegen den Aether in Kohlensäure, Holzgeist und Ammoniak.

§. 180. Methylcarbaminsäure $C_2H_5NO_4$; nur die Methylaminverbindung $C_3H_{10}N_2O_4$ $\left(\begin{matrix}NH(CH_3)(CO_2) \\ CH_6N\end{matrix}\right\} O_2 \Big)$ ist bekannt, die sich als weisse feste Masse bei Berührung des Kohlensäuregases mit trockenem Methylamin bildet.

§. 181. Methylschwefelkohlenstoffsäure (Methylxanthogensäure) $C_2H_4S_4O_2$ $\left(\begin{matrix}C_2H_3S_4 \\ H\end{matrix}\right\} O_2 \Big)$; man kennt nur Salze der Säure. Kalisalz $C_2H_3KS_4O_2$, bildet sich auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu einer Lösung von Kali in Holzgeist; seidenglänzende Nadeln. Bleisalz $C_2H_3PbS_4O_2$. —

Eine Lösung von Jod in Holzgeist scheidet aus diesen Salzen ölige Tropfen eines Persulfides aus,

$$2(C_2H_3KS_4O_2) + 2J = 2KJ + C_4H_6S_8O_4,$$

welches beim Erhitzen den Methyläther der Methylschwefelkohlenstoffsäure $C_3H_6S_4O_2$ $\left(\begin{matrix}C_2H_3S_4 \\ CH_3\end{matrix}\right\} O_2 \Big)$ liefert. Er ist ein gelbliches, stark riechendes Liquidum, bei 170^0—172^0 siedend; die Dampfdichte ist 4,266. Mit weingeistiger Kalilösung zerfällt er in Methylsulfhydrat und Kohlensäure.

§. 182. Schwefelkohlenstoff-Schwefelmethyl (Methylsulfocarbonat) $C_3H_6S_6$ $\left(\begin{matrix}CS_2 \\ (CH_3)_2\end{matrix}\right\} S_4 \Big)$ Methylschwefelsaurer Kalk und Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium werden mit einander in concentrirter Lösung erhitzt. Es ist ein gelbliches, penetrant riechendes, bei 200^0—205^0 siedendes Liquidum; die Dampfdichte ist 4,652. — Brom verwandelt es in rothe Krystalle $C_3H_4Br_2S_6$.

Cyansäure-Methyläther $C_2H_3NO_2$.

§. 183. Cyansaures Kali und methylschwefelsaures Kali werden mit einander destillirt. Sehr flüchtiges Liquidum, das von Wasser sogleich in Kohlensäure und Bimethylharnstoff zerlegt wird,

$$2(C_2H_3NO_2) + 2HO = \underset{\text{Bimethylharnstoff}}{C_6H_8N_2O_2} + CO_4;$$

mit Ammoniak Methylharnstoff bildet,

$$C_2H_3NO_2 + NH_3 = \underset{\text{Methylharnstoff}}{C_2H_6N_2O_2};$$

mit Kali behandelt in Kohlensäure und Methylamin zerfällt,

$$C_2H_3NO_2 + 2(KHO_2) = \underset{\text{Methylamin}}{CH_5N} + \underset{\text{Kohlensaures Kali.}}{CK_2O_6}.$$

Leitet man in Holzgeist Dämpfe der Cyansäure, so scheiden sich Nadeln von allophansaurem Methyläther ($C_3H_6N_2O_6$) ab,

$$2(\underset{\text{Cyansäure}}{CHNO_2}) + \underset{\text{Holzgeist}}{CH_4O_2} = \underset{\text{Allophansäure-Methyläther.}}{C_3H_6N_2O_6}.$$

Der Allophansäure-Methyläther krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, beim Erhitzen zum Theil unzersetzt sublimiren, in der Kälte mit weingeistigem Kali oder mit Barytwasser allophansauren Baryt, beim Kochen mit Kali cyanursaures Kali und Holzgeist geben.

Cyanursäure-Methyläther $C_6H_9N_3O_6$.

§. 184. Ein Gemenge von methylschwefelsaurem Kali mit cyansaurem Kali wird der Destillation unterworfen. Prismatische Krystalle, die bei 140^0 schmelzen, bei 295^0 sieden und deren Dampfdichte 5,98 ist. — Mit Kali erhitzt bilden sie kohlensaures Kali und Methylamin,

$$C_6H_9N_3O_6 + 6(KHO_2) = 3(\underset{\text{Methylamin}}{CH_5N}) + 3(\underset{\text{Kohlensaures Kali.}}{CK_2O_6})$$

Sulfocyansäure-Methyläther $C_2H_3NS_2$.

§. 185. Concentrirte Lösungen von Sulfocyankalium und gleich viel methylschwefelsaurem Kalk werden destillirt. Er ist eine farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit, zwischen 132 und 133° siedend; die Dampfdichte ist 2,57. Eine weingeistige Lösung von Schwefelkalium zerlegt ihn in Schwefelcyankalium und Schwefelmethyl, mit weingeistigem Kali bildet er Ammoniak, zweifach Schwefelmethyl, Cyankalium und kohlensaures Kali; beim Kochen mit Salpetersäure wird er in methylschweflige Säure übergeführt; mit Chlor entsteht festes Chlorcyan, Chlorkohlenstoff CCl_4 und die Verbindung $C_2Cl_6S_2$ (§. 168).

Ameisensäure-Methyläther $C_2H_4O_4$.

§. 186. Ameisensaures Natron wird mit Schwefelsäure-Methyläther aus dem Wasserbade destillirt. Aetherisch riechende Flüssigkeit, die bei 36°—38° siedet und deren Dampfdichte 2,084 ist. Chlor wirkt sehr langsam im Sonnenlichte auf den Aether ein; es bildet sich ausser andern Producten Perchlor-Ameisensäure-Methyläther $C_2Cl_4O_4$, eine farblose, bei 180°—185° siedende und stechend riechende Flüssigkeit. Werden die Dämpfe desselben durch ein auf 350° erhitztes Rohr geleitet, so bildet sich Carbonylchlorür,

$$C_2Cl_4O_4 = 2(CO_2Cl_2);$$

mit Alkohol bildet dieser Perchloräther Chlorkohlensäure-Aethyläther, mit Ammoniak Trichloracetamid und andere Producte.

Methylchlorür CH_3Cl.

§. 187. Diese gasförmige Verbindung entwickelt sich beim Erwärmen von Kochsalz, Holzgeist und Schwefelsäure und kann über Wasser, welches 2,8 Vol. löst, aufgefangen werden. Es ist farblos, riecht ätherisch, wird bei — 18° nicht flüssig und brennt mit grüngesäumter Flamme; das spec. Gew. ist 1,736. — Leitet man es durch ein rothglühendes Rohr, so wird Kohle abgeschieden und Salzsäure und ein andres Gas, wahrscheinlich Methylen (§. 159), entstehen; über erhitzten Natronkalk geleitet bildet sich unter Wasserstoffentwickelung ameisensaures Salz und ein Chlorür,

$$CH_3Cl + 2(NaHO_2) = \underset{\text{Ameisensaures Natron.}}{CHNaO_4} + NaCl + 4H.$$

Chlor wirkt nur im Sonnenlicht auf das Methylchlorür ein und bildet damit einfach gechlortes, zweifach gechlortes und Perchlor-Methylchlorür.

Chlor-Methylchlorür $CH_2Cl_2 \left(\begin{matrix}CH_2Cl\\ Cl\end{matrix}\right)$; erstes Product der Einwirkung des Chlors; es ist eine stark riechende Flüssigkeit, bei 30°,5 siedend; Dampfdichte — 3,012. Weingeistiges Kali greift es kaum an.

§. 188. Bichlormethylchlorür (Chloroform) $CHCl_3 \left(\begin{matrix}CHCl_2\\ Cl\end{matrix}\right)$ Ensteht zugleich mit voriger Verbindung und in vorherrschender Menge, wenn ein rascher Chlorstrom mit dem Methylchlorür zusammentrifft. Es giebt noch andere Methoden zur Darstellung desselben: Methylwas-

serstoff wird mit Chlor zusammengebracht, Chloral mit wässrigem Kali behandelt, Trichloressigsäure mit Kali oder Ammoniak gekocht; Holzgeist, Weingeist, essigsaures Kali, Aceton, Terpentinöl, Citronenöl und andre flüchtige Oele werden mit Chlorkalk destillirt. In einem geräumigem Gefässe erhitzt man 3 Thl. Alkohol mit 100 Thl. Wasser und 50 Thl. alkalisch reagirendem Chlorkalk, fällt mit Wasser aus dem Destillat das Chloroform, entwässert dasselbe mit Chlorcalcium und rectificirt über concentrirter Schwefelsäure.

Das Chloroform ist ein farbloses, sehr bewegliches, angenehm ätherisch riechendes Liquidum von süssem Geschmack, dessen Dämpfe beim Einathmen Gefühllosigkeit verursachen; es siedet bei 60°,8, die Dampfdichte ist 4,199; es brennt schwierig mit grüner Flamme, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, nicht in concentrirter Schwefelsäure. Es löst Phosphor, Schwefel, Jod, die Fette, Harze, Kautschuck u. s. w.

Rothglühhitze zerlegt die Dämpfe des Chloroforms in Salzsäure, $C_2 Cl_6$, $C_2 Cl_4$, Kohle u. s. w. — Chlor führt es in zweifach Chlorkohlenstoff $C Cl_4$ über; Salpetersäure ist fast ohne Einwirkung darauf; weingeistiges Kali zerlegt es leicht in ameisensaures Kali und Chlorkalium,

$$\underset{\text{Chloroform}}{C H Cl_3} + 4 H O = \underset{\text{Ameisensäure}}{C H_2 O_4} + 3 H Cl;$$

wässriges Kali bewirkt diese Zersetzung nur langsam. Wird Chloroform mit trockenem Natronalkoholat vermischt, oder mit Natronkalk und absolutem Weingeist längere Zeit erhitzt, so bilden sich Chlornatrium, eine bei 145° siedende Flüssigkeit $C_7 H_{16} O_6$ und andre Producte.

§. 189. Perchlormethylchlorür (Zweifach Chlorkohlenstoff) $C Cl_4 \left(\begin{matrix} C Cl_3 \\ Cl \end{matrix}\right)$. Es bildet sich bei Destillation des Chloroforms in Chlorgas oder Einwirkung dieses Gases auf Methylwasserstoff und Schwefelkohlenstoff; es ist eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 77° siedet und deren Dampf 5,24—5,33 spec. Gew. besitzt; in der Alkoholflamme brennt es.

Die Dämpfe durch ein rothglühendes Rohr geleitet werden zerlegt in Chlor, $C_2 Cl_6$, (Perchlorelaylchlorür) und $C_2 Cl_4$ (Perchlorelayl),

$$2 C Cl_4 = C_2 Cl_6 + 2 Cl.$$
$$C_2 Cl_6 = 2 Cl + C_2 Cl_4.$$

Weingeistiges Kali bildet allmälig mit dem Perchlormethylchlorür kohlensaures Kali und Chlorkalium; eine Schwefelkaliumlösung wirkt nicht ein.

Wird die weingeistige Lösung dieser Verbindung mit Kaliumamalgam behandelt, so substituirt Wasserstoff das Chlor und man erhält Bichlormethylchlorür, Chlormethylchlorür und Methylwasserstoff.

§. 190. Chlorpikrin $C Cl_3 (NO_4)$ $\left(\text{Perchlornitromethylchlorür} = \begin{matrix} C Cl_2 (NO_4) \\ Cl \end{matrix}\right)$ Diese Verbindung entsteht bei Destillation der Pikrinsäure (Trinitrophenylalkohol) mit Chlorkalk, oder chlorsaurem Kali und Salzsäure, oder Königswasser u. s. w. Es ist ein farbloses Oel, bei 120° siedend, dessen Dämpfe die Augen heftig an-

greifen; es ist nicht brennbar, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Weingeistiges Kali oder Ammoniak bilden damit ein salpetersaures Salz und ein Chlorür.

Perchlorbinitromethylchlorür $\text{C}\,\text{Cl}_2\,(\text{N}\,\text{O}_4)_2$ $\left(\begin{matrix}\text{C}\,\text{Cl}\,(\text{N}\,\text{O}_4)_2 \\ \text{Cl}\end{matrix}\right)$ Es ist unter den gasförmigen Producten enthalten, die sich bei Behandlung des Naphtalinchlorürs mit Salpetersäure bilden. Farbloses über 100° siedendes Liquidum, dessen Dämpfe zu Thränen reizen, in Wasser ist es wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich; metallisches Quecksilber absorbirt die Dämpfe und zerlegt sie in Chlor, Kohlensäure und Stickoxyd. Weingeistiges Kali zerlegt die Verbindung allmälig.

Methylbromür $\text{C}\,\text{H}_3\,\text{Br}$.

§. 191. Durch sehr gelindes Erwärmen des Holzgeistes mit Brom und Phosphor stellt man diese Verbindung dar. Es ist eine ätherisch riechende Flüssigkeit, die schon bei 13° siedet.

§. 192. Bibrommethylbromür (Bromoform) $\text{C}\,\text{H}\,\text{Br}_3$. Man lässt gleichzeitig Kali und Brom auf Holzgeist, Weingeist oder Aceton wirken, oder behandelt die Lösungen von Citronensäure oder Aepfelsäure mit Brom, oder zerlegt Bromal mit Alkalien u. s. w. Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die in ihren Eigenschaften dem Chloroform (§. 188) sehr ähnlich ist.

Methyljodür $\text{C}\,\text{H}_3\,\text{J}$.

§. 193. Holzgeist wird mit Jod und Phosphor destillirt. Es ist ein farbloses, zwischen 40° und 50° siedendes Liquidum, dessen Dampfdichte 4,883 ist; am Lichte färbt es sich braun. Chlor verwandelt es unter Abscheidung von Jod in Methylchlorür; Zink zerlegt es in Methyl (§. 162) Zinkmethyl (§. 161) und Jodzink; Ammoniak bildet damit jodwasserstoffsaures Methylamin, Bimethylamin, Trimethylamin und Tetramethylammoniumjodür.

§. 194. Bijodmethyljodür (Jodoform) $\text{C}\,\text{H}\,\text{J}_3$. — Jod und kaustische oder kohlensaure Alkalien lässt man gleichzeitig, auf Holzgeist, Weingeist oder Aether, oder auf Zucker, Dextrin, Gummi oder Proteïnstoffe wirken. Das Jodoform bildet gelbliche Blättchen, die safranartig riechen, zwischen 115° und 120° schmelzen und zum Theil ohne Zersetzung sublimiren; mit Wasserdämpfen lässt es sich ohne Zersetzung destilliren. In Wasser, Säuren und Alkalien ist es nicht, in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen leicht löslich. Mit Kali gekocht bilden sich ameisensaures Kali und Jodkalium. Bei der Destillation mit Sublimat, Chlorblei oder Chlorzink bildet sich Bichlormethyljodür, mit Cyansilber oder Cyanquecksilber Jodcyan, mit Quecksilberoxyd Wasser, Kohlensäure, Ameisensäure und Jodquecksilber. Feuchtes Chlor zerlegt es in Carbonylchlorür, Salzsäure und Chlorjod,

$$\text{C}\,\text{H}\,\text{J}_3 + 2\,\text{H}\,\text{O} + 8\,\text{Cl} = \text{C}\text{O}_2\,\text{Cl}_2 + 3\,\text{H}\,\text{Cl} + 3\,\text{J}\,\text{Cl}.$$

Bichlormethyljodür $\text{C}\,\text{H}\,\text{Cl}_2\,\text{J}$ ist eine gelbliche, an der Luft roth werdende Flüssigkeit von aromatischem Geruch; weingeistiges Kali zerlegt sie in ameisensaures Kali, Jodkalium und Chlorkalium.

Bibrommethyljodür CH_2Br_2J entsteht bei Behandlung des Jodoforms mit Brom und ist eine bei 0° feste, bei + 6° schmelzende, sehr flüchtige Masse von penetrantem Geruch.

Cyanmethyl (Acetonitril) C_2H_3N.

§. 194. Cyankalium wird mit methylschwefelsaurem Kali oder essigsaures Ammoniak mit Phosphorsäureanhydrid destillirt. — Es ist eine farblose, bei 77° siedende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, deren Dampfdichte 1,45 ist. — Kochende Kalilauge verwandelt es unter Ammoniakentwickelung in Essigsäure (§. 28).

Cyantrichlormethyl (Trichloracetonitril) C_2Cl_3N bildet sich aus trichloressigsaurem Ammoniak und Phosphorsäureanhydrid; es ist eine bei 81° siedende Flüssigkeit, die mit kochender Kalilauge in Ammoniak und Trichloressigsäure zerfällt.

Methylamine.

§. 195. **Methylamin** CH_5N. — Jodwasserstoffsaures Methylamin entsteht bei Einwirkung des Ammoniaks auf Methyljodür (§. 193); Methylamin wird bei Destillation des Cyansäure- oder Cyanursäure-Methyläthers mit Kali (§§. 183, 184), ferner aus Caffeïn, Codeïn und Morphin bei gleicher Behandlung erhalten. Im Knochenöl kommt es vor. — Aus der chlorwasserstoffsauren Verbindung wird das Methylamin mit Kalk abgeschieden. — Farbloses, stark ammoniakalisch, zugleich etwas nach Häringslake riechendes Gas, das einige Grad unter 0° flüssig, in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether fest wird; das spec. Gew. des Gases ist 1,08. Es verbrennt mit gelblicher Flamme zu Wasser, Kohlensäure und Stickgas; durch ein rothglühendes Rohr geleitet zerlegt es sich in Cyanammonium, Cyanwasserstoffsäure, Methylwasserstoff und Wasserstoff. Es reagirt so stark alkalisch, wie Ammoniak, bildet mit Salzsäuredämpfen weisse Nebel und condensirt sich mit $\frac{1}{2}$ Vol. Kohlensäure zu methylcarbaminsaurem Methylamin (§. 180).

Wasser absorbirt bei 12,°5 1150 Vol. des Methylamins; die Lösung riecht, wie das Gas, reagirt stark alkalisch und verhält sich gegen die meisten Metalllösungen wie das wässrige Ammoniak (Cadmium, Cobalt und Nickelsalze werden durch Methylamin gefällt, ohne sich im Ueberschuss des Fällungsmittels zu lösen).

Kalium im Gase erhitzt zerlegt es in Cyan und Wasserstoff,

$$2\,CH_5N + 2\,K = 2\,CKN + 10\,H.$$

Chlor und Brom bilden mit der Lösung chlorwasserstoffsaures und bromwasserstoffsaures Methylamin und ölige Tropfen; Jod bildet jodwasserstoffsaures Methylamin und ein granatrothes Pulver (Bijodmethylamin).

Chlorcyan in eine ätherische Lösung des Methylamin geleitet liefert salzsaures Methylamin und Cyanmethylamid,

$$\underset{\text{Methylamin}}{2\,CH_5N} + \underset{\text{Chlorcyan}}{CNCl} = \underset{\text{Salzsaures Methylamin}}{CH_5N, HCl} + \underset{\text{Cyanmethylamid.}}{C_2H_4N_2} \left(= N\begin{cases}CH_3\\CN\\H\end{cases}\right)$$

Das Methylamin vereinigt sich mit den Wasserstoffsäuren und mit den Sauerstoffsäuren zu Salzen.

Chlorwasserstoffsaures Methylamin CH_5N, HCl. Grosse Blätter, über 100° schmelzend, in hoher Temperatur sich verflüchtigend, zerfliesslich und in absolutem Alkohol löslich. — Die Lösung gleicher Aeq. dieses Salzes und Sublimat liefert beim Verdunsten Krystalle: $CH_5N, HCl, HgCl$; beim Verdunsten der Lösung mit Goldchlorid erhält man gelbe, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln: $CH_5N, HCl, AuCl_3$; die concentrirte Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag $CH_5N, HCl, PtCl_2$, der aus heissem Wasser in Krystallen erhalten wird und in Alkohol nicht löslich ist.

Bromwasserstoffsaures und jodwasserstoffsaures Methylamin. — CH_5N, HBr u. CH_5N, HJ, sind zerfliessliche und in Alkohol lösliche, krystallisirbare Verbindungen.

Salpetersaures Methylamin CH_5N, NHO_6; zerfliessliche und in Alkohol lösliche Krystalle.

Schwefelsaures Methylamin. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und nicht krystallisirbar; liefert mit cyansaurem Kali Methylharnstoff.

Kohlensaures Methylamin $2\,CH_5N, CH_2O_6$. Es wird zugleich mit methylcarbaminsaurem Methylamin bei Destillation des chlorwasserstoffsauren Methylamins mit kohlensaurem Kalk erhalten; sehr zerfliessliche und schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige Krystalle, deren Dampf brennbar ist.

Bijodmethylamin CH_3J_2N. Rothes Pulver, in Alkohol wie es scheint unter Zersetzung löslich; wird durch Hitze und auch durch Kali zersetzt.

§. 196. Dimethylamin C_2H_7N. Die Jodverbindung entsteht bei Behandlung des Jodmethyls mit Ammoniak. Schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak mit Kalk destillirt entwickelt wahrscheinlich diese Basis (§. 222).

§. 197. Trimethylamin C_3H_9N. Es entsteht wie vorige Verbindung; findet sich in der Häringslake, im Knochenöl und Steinkohlentheeröl, in den Blüthen von Crataegus oxyacantha, in Chenopodium vulvaria und tritt wahrscheinlich bei Destillation des Mutterkorns, Codeïns und Narkotins mit Kali auf. Tetramethylammoniumoxydhydrat entwickelt diese Base in der Hitze.

Das Trimethylamin ist eine zwischen 4° und 5° siedende farblose Flüssigkeit, die von Wasser und Weingeist so stark wie Ammoniak absorbirt wird; die Mischung mit gleichen Theilen Wasser ist noch brennbar. Die wasserfreie Basis mit Jodmethyl zusammengebracht erhitzt sich heftig und es bildet sich das Jodür von Tetramethylammonium.

Salzsaures Trimethylamin ist sehr zerfliesslich und bildet mit Platinchlorid orangefarbene Octaëder: $C_3H_9N, HCl, PtCl_2$.

Tetraäthylammonium kann nur in Verbindungen bestehen. Das Oxydhydrat $\left.\begin{matrix}N(CH_3)_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$, erhält man aus der Jodverbindung mit Silberoxyd; es ist eine krystallinische Masse, die mit Begierde Wasser und Kohlensäure anzieht und bei der Destillation Trimethylamin liefert.

Tetramethylammoniumjodür $C_4H_{12}NJ$ scheidet sich in Nadeln aus dem Gemisch von Jodmethyl und Ammoniak ab, die in Wasser wenig, kaum in Alkohol und nicht in Aether löslich sind. Kali zerlegt es nicht in Jodkalium

und das Oxydhydrat. Eine weingeistige Jodlösung bildet damit Krystalle von Tetramethylammoniumpentajodid.

Tetramethylammoniumchlorür — Platinchlorid $C_4H_{12}NCl, PtCl_2$ krystallisirt in orangefarbenen Octaëdern.

Das salpetersaure Salz bildet lange Nadeln.

Tetramethylammoniumpentajodid $N(CH_3)_4J_5$. Metallglänzende Nadeln, die beim Kochen mit Wasser zerlegt werden in Tetraäthylammoniumjodür und andre Producte.

Wird die kochende Lösung in verdünntem Weingeist mit Jod versetzt, so bildet sich eine geschmolzene beim Erkalten krystallinisch werdende Masse, die an der Luft Joddämpfe ausstösst.

§. 199. Methylharnstoff $C_2H_6N_2O_2$ $(CH_3(CH_3)N_2O_2)$. Er entsteht aus Ammoniak und Cyansäure-Methyläther (§. 183), oder beim Verdunsten der Lösung eines Gemisches von cyansaurem Kali und schwefelsaurem Methylamin zugleich mit schwefelsaurem Kali. — Lange zerfliessliche Prismen, deren Lösung mit Salpetersäure versetzt eine Verbindung $C_2H_6N_2O_2, NHO_6$ liefert.

Dimethylharnstoff $C_3H_8N_2O_2$ $(CH_2(CH_3)_2N_2O_2)$ wird durch Wasser aus Cyansäure-Methyläther (§. 183) oder durch Verbindung des Methylamins mit demselben Aether gebildet,

$$\underset{\text{Cyansäure-Methyläther}}{C_2H_3NO_2} + \underset{\text{Methylamin}}{CH_5N} = \underset{\text{Dimethylharnstoff.}}{C_3H_8N_2O_2}.$$

Bei 97° schmelzende und unzersetzt flüchtige Krystalle, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, mit Kali erhitzt Methylamin entwickeln und mit Salpetersäure eine Verbindung $C_3H_8N_2O_2, NHO_6$ bilden.

§. 199a. Methylcyanamid $C_2H_4N_2$ $\left(= N\begin{cases}CH_3\\CN\\H\end{cases}\right)$ (§. 195). Es ist eine schwache Basis, die sich mit concentrirten Säuren zu Salzen vereinigt, welche durch Wasser wieder zersetzt werden. Beim Erhitzen zerfällt das Methylcyanamid in einen festen basischen und einen flüssigen Körper:

$$\underset{\text{Methylcyanamid}}{3(C_2H_4N_2)} = \underset{\text{Feste Basis}}{C_3H_6N_2} + \underset{\text{Dimethylcyanamid.}}{C_3H_6N_2}$$

Das flüssige, unzersetzt siedende Dimethylcyanamid $N\begin{cases}CN\\CH_3\\CH_3\end{cases}$ zerlegt sich mit Kali:

$$\underset{\text{Dimethylcyanamid}}{C_3H_6N_2} + 2KHO_2 + 2HO = CK_2O_6 + NH_3 + \underset{\text{Dimethylamin.}}{C_2H_7N}$$

§. 200. Phosphormethyl C_3H_9P $\left(P\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}\right)$. Es soll sich zugleich mit andern Verbindungen beim Zusammentreffen des Chlormethyls mit erwärmtem Phosphorcalcium bilden. Farblose, bei 40° bis 41° siedende, etwas nach Ammoniak riechende Flüssigkeit, in Wasser unlöslich und aus der Luft begierig Sauerstoff anziehend; sie bläut rothes Lackmuspapier und bildet mit den Säuren Salze: salzsaures Phosphormethyl C_3H_9P, HCl.

Arsenmethyl (Kakodyl) $C_4 H_{12} As_2 \begin{matrix}(C H_3)_2 As. \\ (C H_3)_2 As.\end{matrix}$

§. 201. Es spielt die Rolle eines Metalls und vereinigt sich direct mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor u. s. w.

Man erhitzt gleiche Theile trocknes essigsaures Natron und arsenige Säure, wäscht das Destillat bei Abschluss der Luft mit Wasser und rectificirt es über Kalihydrat in einer Wasserstoffatmosphäre. Geringe Mengen Kakodyl entstehen zugleich mit Arsenmethylium bei Einwirkung von Jodmethyl auf Arsennatrium. Rein wird das Arsenmethyl aus einem seiner Salze durch Zink oder Zinn abgeschieden. — Die Bildung einer Methylverbindung aus Essigsäure ist leicht erklärlich, da diese Methyl-Formylsäure ($C (C H_3) H O_4$) ist.

Das Kakodyl ist eine farblose Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, sich in demselben nicht, aber leicht in Alkohol und Aether löst; es besitzt einen sehr widrigen Geruch und wirkt giftig. Bei — 6° wird es fest, siedet bei 170°; die Dampfdichte ist 7,1. Es absorbirt mit der grössten Begierde Sauerstoff und entzündet sich von selbst an der Luft; lässt man den Sauerstoff allmälig zum Kakodyl treten, so bildet sich zuerst Kakodyl und zuletzt Kakodylsäure. Bis auf 400° erhitzt zerlegt es sich in Arsen, Methylwasserstoff und Elayl,

$$C_4 H_{12} As_2 = 2 As + \underset{\text{Methyl-wasserstoff.}}{2 C H_4} + \underset{\text{Elayl.}}{C_2 H_4}$$

Das Kakodyl brennt im Chlorgase und verbindet sich mit wässrigem Chlor zu Kakodylchlorür; rauchende Schwefelsäure löst es ohne Schwärzung unter Entwickelung von schwefliger Säure; Schwefel wird vom Kakodyl unter Bildung von einfach oder zweifach Schwefelkakodyl gelöst.

Jodmethyl und Kakodyl bilden Arsenmethyliumjodür und Kakodyljodür;

$$\underset{\text{Jodmethyl}}{2 C H_3 J} + \underset{\text{Kakodyl}}{C_4 H_{12} As_2} = \underset{\text{Arsenmethylium-jodür}}{C_4 H_{12} As J} + \underset{\text{Kakodyljodür.}}{C_2 H_6 As J.}$$

Brommethyl verhält sich ähnlich gegen Kakodyl.

§. 202. **Kakodyloxyd** $C_4 H_{12} As_2 O_2 \left(\begin{matrix}(C H_3)_2 As \\ (C H_3)_2 As\end{matrix}\Big\} O_2\right)$. — Entsteht aus dem Kakodyl durch Oxydation, aus der Kakodylsäure durch Reduction. Es ist ein farbloses, unangenehm riechendes Oel, wenig löslich in Wasser, bei 120° siedend, an der Luft nur langsam in Kakodylsäure übergehend. Mit den Wasserstoffsäuren vereinigt es sich zu Chlorür, Bromür und Jodür. In Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen und beim Erkalten scheidet sich weisses, krystallinisches, schwefelsaures Kakodyloxyd ab. In kalter Salpetersäure löst sich das Kakodyloxyd, beim Erwärmen wird es in Kakodylsäure übergeführt. Salpetersaures Silberoxyd bringt in dieser Lösung einen weissen, krystallinischen Niederschlag hervor: $3 C_4 H_{12} As_2 O_2$, $2 N Ag O_6$. Die weingeistige Lösung des Kakodyloxyds giebt mit einer Sublimatlösung einen weissen Niederschlag $C_4 H_{12} As_2 O_2$, $4 Hg Cl$, der aus heissem Wasser in kleinen geruchlosen Tafeln anschiesst; mit Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure erhitzt bildet er Kakodylchlorür, Kakodylbromür oder Kakodyljodür.

Kakodylbioxyd oder kakodylsaures Kakodyloxyd $C_4H_{14}As_2O_4$, $\left(\begin{matrix}(CH_3)_2\,As\,O_2 \\ (CH_3)_2\,As\end{matrix}\Big\}O_2\right)$ hat man den Syrup genannt, der sich bei langsamer Einwirkung der Luft aus dem Kakodyl bildet und der bei der Destillation mit Wasser in Kakodyloxyd und Kakodylsäure zerfällt.

§. 203. Kakodylsäure $C_2\,H_7\,As\,O_4$ $\left(\begin{matrix}(C\,H_3)_2\,As\,O_2 \\ H\end{matrix}\Big\}O_2\right)$. Das syrupartige Kakodylbioxyd wird auf 60° erhitzt und längere Zeit Sauerstoff durchgeleitet, oder man bringt unter Wasser befindliches Kakodyl mit Quecksilberoxyd zusammen, bis der Geruch nach Kakodyl verschwunden ist. — Die Kakodylsäure krystallisirt aus Alkohol in grossen, farblosen Prismen, die an feuchter Luft zerfliessen und in Aether nicht löslich sind; sie ist geruchlos und wirkt nicht giftig. Bei 200° schmilzt sie und zersetzt sich in höherer Temperatur. Von Salpetersäure und einem Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird sie selbst beim Kochen nicht angegriffen; ebensowenig von schwefliger Säure, Oxalsäure, Eisenvitriol und Wasserstoffgas; phosphorige Säure reducirt sie sogleich zu Kakodyl,

$$\underset{\text{Kakodylsäure}}{2\,(C_2\,H_7\,As\,O_4)} + \underset{\text{Phosphorige Säure}}{3\,(P\,H_3\,O_6)} = \underset{\text{Kakodyl}}{C_4\,H_{12}\,As_4} + 2\,H\,O + \underset{\text{Phosphorsäure.}}{3\,(P\,H_3\,O_8)}.$$

Zinnchlorür verwandelt sie in Kakodylchlorür; beim Kochen mit Zink entstehen kakodylsaures Zinkoxyd und Kakodyloxyd. Mit trocknem Bromwasserstoff- oder Jodwasserstoffgas entstehen Kakodylbromür oder Kakodyljodür, freies Brom oder Jod und Wasser,

$$\underset{\text{Kakodylsäure}}{C_2\,H_7\,As\,O_4} + 3\,H\,J = \underset{\text{Kakodyljodür.}}{C_2\,H_6\,As\,J} + 2\,J + 4\,H\,O.$$

Mit trockner oder concentrirter wässriger Chlorwasserstoffsäure entsteht chlorwasserstoffsaure Kakodylsäure. Trocknes Schwefelwasserstoffgas und die wässrige Lösung desselben bilden zweifach Schwefelkakodyl,

$$2\,C_2\,H_7\,As\,O_4 + 6\,H\,S = \underset{\text{Zweifach Schwefelkakodyl}}{C_4\,H_{12}\,As_2\,S_4} + S_2 + 8\,H\,O;$$

die weingeistige Lösung der Kakodylsäure mit Schwefelwasserstoff behandelt liefert ausserdem noch einfach Schwefelkakodyl.

Die Salze der Kakodylsäure krystallisiren selten, sind löslich in Wasser und Alkohol und werden durch Schwefelwasserstoff in Kakodylsulfidsalze verwandelt.

Das Kali- und Natronsalz sind krystallinisch und zerfliesslich; das Eisenoxyd- und Kupferoxydsalz krystallisiren nicht; das Quecksilberoxydsalz bildet lange Nadeln. Mit Silberoxyd bildet die Kakodylsäure mehrere krystallisirende Salze. Weingeistige Lösungen von Kakodylsäure und salpetersaurem Silberoxyd scheiden beim Vermischen grosse Nadeln ab $C_2\,H_6\,Ag\,As\,O_4$, $N\,Ag\,O_6$.

Auch mit den Säuren vereinigt sich die Kakodylsäure.

Die Lösung in Flusssäure scheidet beim Verdunsten grosse Krystalle ab ($C_2\,H_7\,As\,O_4$, $H\,Fl$?); beim Lösen in concentrirter Salzsäure erhält man schöne Krystalle ($C_2\,H_7\,As\,O_4$, $H\,Cl$), die bei 100° ausser andern Producten einfach gechlorten Methylwasserstoff entwickeln (§. 160). Die Verbindung der

Bromwasserstoffsäure mit Kakodylsäure wird wie die vorige erhalten, krystallisirt jedoch nicht; beim Erhitzen entwickelt sich einfach gebromter Methylwasserstoff.

§. 204. Schwefelkakodyl $C_4H_{12}As_2S_2$ $\left(\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\}S_2\right)$. Kakodylchlorür wird mit Bariumsulfhydrat destillirt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, von widrigem Geruch, die bei —40° nicht fest wird und über 100° siedet; die Dampfdichte ist 7,72. In Wasser ist es nicht, in Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse löslich. Aus der Luft absorbirt es Sauerstoff und verwandelt sich in Kakodylbioxyd und zweifach Schwefelkakodyl; die alkoholische Lösung mit Schwefel erwärmt liefert zweifach Schwefelkakodyl; in Salzsäure verwandelt es sich unter Schwefelwasserstoffentwickelung in Kakodylchlorür.

Mit Schwefelkupfer bildet es eine in schönen, diamantglänzenden Octaëdern krystallisirende Verbindung $C_4H_{12}As_2S_2$, 6 CuS.

§. 205. Zweifach Schwefelkakodyl $C_4H_{12}As_2S_4$ $\left(\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\}S_4\right)$. Die vorige Verbindung oder Kakodyl werden mit Schwefel behandelt oder Schwefelwasserstoff mit Kakodylsäure zusammengebracht. Aus weingeistiger Lösung erhält man das zweifach Schwefelkakodyl bei langsamem Erkalten in grossen rhombischen Tafeln, die sich an der Luft nicht ändern, nach Asa foetida riechen, bei 50° schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen; in Wasser ist es nicht, in Aether kaum löslich. — Salzsäure scheint es ohne Veränderung zu lösen; concentrirte Schwefelsäure entwickelt schweflige Säure und scheidet Schwefel ab; Salpetersäure führt es in Kakodylsäure und Schwefelsäure über; Bleisuperoxyd bildet damit kakodylsaures Bleioxyd, Schwefel und Schwefelblei; Quecksilberoxyd erzeugt Schwefelkakodyl und Schwefelquecksilber.

§. 206. Schwefelkakodylsäure $C_2H_7AsS_4$ $\left(\left.\begin{matrix}(CH_3)_2AsS_2\\H\end{matrix}\right\}S_2\right)$. Im isolirten Zustande ist die Säure unbekannt. Die Salze entstehen beim Vermischen der weingeistigen Lösung der vorigen Verbindung mit weingeistigen Lösungen der Metallsalze, oder beim Behandeln kakodylsaurer Salze mit Schwefelwasserstoff.

Kupfersalz $C_2H_6CuAsS_4$; eigelbes, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliches Pulver. Bleisalz $C_2H_6PbAsS_4$; weisse Nadeln, unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. Wismuthsalz $C_2H_6biAsS_4$ *); goldgelbe Schuppen, nicht in Wasser, kaum in Alkohol und Aether löslich. Antimonsalz $C_2H_6sbAsS_4$ **); hellgelbe, kurze Nadeln. Goldsalz $C_2H_6AuAsS_4$; gelbweisses, zartes Pulver, in Wasser, Salzsäure, Weingeist und Aether unlöslich.

§. 207. Kakodylchlorür C_2H_6AsCl $\left(\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$. Die Sublimatverbindung des Kakodyloxyds wird mit concentrirter Salzsäure destillirt. Sehr unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei —45° nicht fest wird und bei etwa 100° siedet; Dampfdichte = 4,56. Der Dampf entzündet sich an der Luft. Das Kakodylchlorür ist unlöslich in Aether, kaum löslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol. Silber-

*) bi = $^2/_3$ Bi. **) sb = $^2/_3$ Sb.

lösung entzieht ihm alles Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure entwickeln Salzsäure, Zink scheidet Kakodyl ab.

Beim Behandeln des Kakodylchlorürs mit Wasser erhält man eine bei 109° siedende Flüssigkeit, die ein basisches Kakodylchlorür ist.

Eine Lösung des Kupferchlorürs in Salzsäure fällt aus der weingeistigen Lösung des Kakodylchlorürs eine weisse, voluminöse Verbindung: $C_2 H_6 As Cl, Cu Cl$.

Platinchlorid erzeugt einen braunen Niederschlag, der sich in heissem Wasser mit gelber Farbe löst und beim Erkalten Nadeln einer andern Verbindung absetzt, $C_2 H_4 pt_2 As Cl + 2$ aq.

$$C_2 H_6 As Cl + pt_2 Cl_2 = 2 H Cl + C_2 H_4 pt_2 As Cl.$$

Wird die heisse Lösung dieser Verbindung mit Bromkalium, Jodkalium oder schwefelsaurem Silberoxyd vermischt, so erhält man Krystalle von der Zusammensetzung

$C_2 H_4 pt_2 As Br + 2$ aq.; $C_2 H_4 pt_2 As J + 2$ aq.; $S_2 (C_2 H_4 pt_2 As)_2 O_8 + 4$ aq.

§. 208. Kakodylbromür. Die Sublimatverbindung des Kakodyloxyds wird mit concentrirter Bromwasserstoffsäure destillirt. Gelbliches Oel, in seinen Eigenschaften dem Kakodylchlorür sehr ähnlich.

§. 209. Kakodyljodür $C_2 H_6 As J$. — Kakodyloxyd wird mit concentrirter Jodwasserstoffsäure destillirt; zugleich mit dem öligen Kakodyljodür bildet sich ein krystallinisches basisches Kakodyljodür.

Das Kakodyljodür ist eine gelbliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die bei —10° nicht fest wird und weit über 100° siedet; in Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether löslich.

§. 210. Kakodylcyanür $C_2 H_6 As Cy$. — Man destillirt Kakodyloxyd mit Blausäure oder mit Cyanquecksilber.

Es bildet bei 33° schmelzende Krystalle, die bei 140° sieden und deren Dampfdichte 4,63 ist. In Wasser sind sie wenig, mehr in Alkohol und Aether löslich.

In Silberlösung erzeugt es einen Niederschlag von Cyansilber, concentrirte Säuren entwickeln daraus Blausäure.

Das Kakodylcyanür ist ausserordentlich giftig.

Arsenmethylium.

§. 211. Das Jodür des Arsenmethyliums wird zugleich mit Kakodyljodür bei Destillation von Jodmethyl und Arsennatrium gewonnen; ferner entsteht es aus Kakodyl und Jodmethyl, und endlich scheidet sich eine Verbindung mit Jodarsen, $(C H_3)_4 As J, As J_3$, in rothen Krystallen aus einem auf 200° erhitzten Gemenge von Jodmethyl und metallischem Arsen ab.

Das Oxydhydrat $\left.\begin{matrix}(C H_3)_4 As \\ H\end{matrix}\right\} O_2$ wird aus dem Jodür mit Silberoxyd abgeschieden und bildet sehr zerfliessliche Tafeln.

Das salpetersaure, $N [(C H_3)_4 As] O_6$, und schwefelsaure Salz $S_2 [(C H_3)_4 As]_2 O_8$ sind zerfliessliche Krystalle.

Arsenmethyliumjodür $(C H_3)_4 As J$ und Arsenmethyliumbromür $(C H_3)_4 As Br$ erhält man in schönen Krystallen.

Antimonmethyl C_3H_9Sb $\left(Sb\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}\right)$.

§. 212. Jodmethyl lässt man auf Antimonkalium einwirken; die Reaction ist so heftig, dass das überschüssige Jodmethyl sich verflüchtigt, und beim Erhitzen geht das Antimonmethyl über. Es ist eine farblose, schwere Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und leicht löslich in Aether; an der Luft raucht es und entzündet sich. — Es verbindet sich mit Schwefel, Chlor, Brom und Jod.

Antimonmethylium.

§. 213. Beim Zusammenbringen der vorigen Verbindung mit Jodmethyl entsteht das Jodür des Antimonmethyliums,

$$\underset{\text{Jodmethyl}}{CH_3J} + \underset{\text{Antimonmethyl}}{Sb(CH_3)_3} = \underset{\text{Antimonmethylium-jodür.}}{\left.\begin{matrix}Sb(CH_3)_4\\J\end{matrix}\right\}}$$

Aus diesem Jodür können durch wechselseitige Zersetzung die andern Antimonmethyliumverbindungen dargestellt werden. Auf den Organismus üben die Verbindungen keine giftige Wirkung aus; Schwefelwasserstoff fällt aus ihnen nur etwas Schwefelantimon und Salpetersäure scheidet kein Antimonoxyd ab.

Antimonmethyliumoxydhydrat $C_4H_{13}SbO_2$ $\left(\begin{matrix}(CH_3)_4Sb\\H\end{matrix}\Big\}O_2\right)$. Das Jodür wird mit frisch gefälltem Silberoxyd zerlegt und das Filtrat verdunstet. — Weisse, krystallinische, dem Kalihydrat ähnliche Masse, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich; die wässrige Lösung riecht und schmeckt wie Kalilauge und bläut rothes Lackmuspapier; an der Luft zieht sie Kohlensäure an und kann durch Kochen mit Kalk wieder kaustisch gemacht werden; bringt man Salzsäure in die Nähe, so bilden sich weisse Nebel; beim vorsichtigen Erhitzen kann das trockne Hydrat verflüchtigt werden, beim raschen Erhitzen bilden sich brennbare Dämpfe. Schwefel wird von der wässrigen Lösung beim Kochen aufgenommen und Säuren fällen aus der gelben Flüssigkeit wieder Schwefel und entwickeln Schwefelwasserstoff; auch Jod löst sich darin unter Bildung von Antimonmethyliumjodür und einer andern Verbindung (jodsaures Antimonmethyliumoxyd?).

Die Lösung des Antimonmethyliumoxydhydrats treibt Ammoniak aus seinen Verbindungen aus und fällt viele Metalle.

Kalk und Baryt werden weiss gefällt; Zink ebenso, im Ueberschuss löslich; Kupfer wird blau, Quecksilberoxydul schwarz, Quecksilberoxyd gelb, Silber braun und Platinchlorid gelb gefällt.

Salpetersaures Antimonmethyliumoxyd $N[(CH_3)_4Sb]O_6$. — Es wird aus dem Jodür mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten und bildet kleine, leicht lösliche Nadeln.

Schwefels. Antimonmethyliumoxyd. Neutrales $S_2[(CH_3)_4Sb]_2O_8 + 10\,aq$. Farblose, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystalle, die bei 150° schmelzen und sich bei 180° zersetzen. Saures $S_2[(CH_3)_4Sb]HO_8$. Das neutrale Salz wird mit Schwefelsäure versetzt. Harte, in Wasser leicht, in Weingeist schwer lösliche Krystalle.

Kohlensaures Antimonmethyliumoxyd. Das neutrale Salz wird durch Zerlegung der Jodverbindung mit kohlensaurem Silberoxyd erhalten und ist eine krystallinische, zerfliessliche Masse. Wird durch die Lösung desselben Kohlensäure geleitet, so erhält man beim Verdunsten kleine Nadeln des sauren Salzes.

Das oxalsaure Salz ist zerfliesslich, das essigsaure Salz ist schwierig krystallisirt zu erhalten, das saure weinsaure Salz ist leicht löslich in Wasser.

Schwefelantimonmethylium $2(\text{Є}_4H_{12}\text{Sb}S)\left(\begin{matrix}(\text{Є}H_3)_4\text{Sb}\\(\text{Є}H_3)_4\text{Sb}\end{matrix}\Big\} S_2\right)$. Von einer weingeistigen Lösung des Antimonmethyliumoxydhydrats wird die Hälfte mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann die andere Hälfte hinzugefügt; beim Verdunsten bleibt ein grünes, amorphes Pulver, das nach Mercaptan riecht, in Wasser und Weingeist leicht, in Aether nicht löslich ist; im Röhrchen erhitzt schmilzt es erst und zersetzt sich dann mit Hinterlassung von Schwefelantimon; mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich. An der Luft oxydirt sich das Schwefelantimonmethylium rasch, wird gelb und zuletzt weiss.

Antimonmethyliumchlorür $\text{Є}_4 H_{12}$ Sb Єl $\left(\begin{matrix}(\text{Є}H_3)_4\text{Sb}\\ \text{Єl}\end{matrix}\Big\}\right)$. Eine Lösung des Jodürs wird mit Salzsäure verdunstet, oder mit Sublimat gefällt und die vom Jodquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft, oder die Lösung des Oxydhydrats mit Salzsäure neutralisirt und verdampft. Kleine, in Wasser leicht, in Weingeist weniger, in Aether nicht lösliche Krystalle; die Lösung giebt mit Platinchlorid einen in kaltem Wasser wenig löslichen gelben, krystallinischen Niederschlag: $\text{Є}_4 H_{12}$ Sb Єl, Pt Єl_2.

Antimonmethyliumbromür $\text{Є}_4 H_{12}$ Sb Br. — In Wasser und Weingeist leicht, in Aether nicht lösliche Krystalle.

Antimonmethyliumjodür $\text{Є}_4 H_{12}$ Sb J. — Antimonmethyl und Jodmethyl vereinigen sich allmälig zu einer weissen, krystallinischen Masse; aus Wasser krystallisirt die Verbindung in Tafeln, die in Alkohol leicht, in Aether nicht löslich sind. Die wässrige Lösung durch den galvanischen Strom zersetzt, scheidet am —Pol Jod aus, am +Pol entwickelt sich ein brennbares, wie Antimonmethyl riechendes und antimonhaltiges Gas.

Cyanquecksilber bringt in der Lösung einen gelblichen Niederschlag hervor, der sich wieder löst und beim Verdunsten erhält man glänzende Krystalle, vielleicht eine Verbindung von Jodquecksilber und Antimonmethyliumcyanür.

Tellurmethyl $\text{Є}_2 H_6 \text{Te}_2 \left(\begin{matrix}(\text{Є} H_3)\ \text{Te}\\(\text{Є} H_3)\ \text{Te}\end{matrix}\right)$.

§. 214. Tellurkalium wird mit methylschwefelsaurem Baryt destillirt. — Das Tellurmethyl ist ein blassgelbes, knoblauchartig riechendes Liquidum, das in Wasser untersinkt, bei 82° siedet und dessen Dampf gelb gefärbt ist. An der Luft raucht es und angezündet verbrennt es mit heller Flamme. —

Tellurmethyloxyd wird mit Silberoxyd aus dem Chlorür oder Jodür abgeschieden. Es ist eine geruchlose, undeutlich krystallinische,

zerfliessliche Masse, die rothes Lackmuspapier bläut, aus Salmiak Ammoniak entwickelt und an der Luft Kohlensäure anzieht. Aus seiner Lösung scheidet schweflige Säure sogleich Tellurmethyl ab.

Das salpetersaure Salz wird beim Lösen des Tellurmethyls in Salpetersäure und Verdunsten der Lösung in farblosen Prismen erhalten. — Das schwefelsaure Salz krystallisirt in grossen Würfeln.

Tellurmethylchlorür $C_2H_6Te_2Cl_2$. Salzsäure wird in die Lösung des salpetersauren Salzes getropft und der Niederschlag durch Erwärmen mit der Flüssigkeit wieder aufgelöst; beim Erkalten schiessen lange Nadeln an, die bei 97°,5 schmelzen und sich nicht ganz unzersetzt verflüchtigen lassen; in Alkohol sind sie leicht löslich.

Tellurmethylbromür $C_2H_6Te_2Br_2$ und Tellurmethyljodür $C_2H_6Te_2J_2$ erhält man wie vorige Verbindung. Das Bromür bildet bei 89° schmelzende Prismen, das Jodür fällt als gelber Niederschlag, der bald roth wird und nach dem Trocknen ein zinnoberrothes Krystallpulver ist.

Tellurmethyloxychlorür $C_2H_6Te_2Cl_2$, $C_2H_6Te_2O_2$. Entsteht beim Lösen des Chlorürs in Ammoniak und bildet farblose Prismen.

Zinnmethyl.

§. 215. Durch Einwirkung des Zinns auf Jodmethyl bei einer Temperatur von 150°—180° bilden sich die Jodüre zweier Verbindungen des Methyls mit Zinn, das Zinnmethyljodür $(CH_3Sn)_2J_2$ und Bizinnmethyljodür $(CH_3Sn)_4J_2$. Durch Destillation trennt man das erste Jodür, welches bei 220° siedet, von dem zweiten, dessen Siedpunkt 200° ist.

Ammoniak fällt aus dem Zinnmethyljodür das Oxyd als weissen, amorphen, in überschüssigem Ammoniak, in Alkohol und Aether unlöslichen Niederschlag; das Chlorür und Bromür erhält man durch Lösen des Niederschlags in Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure in Krystallen; das Jodür bildet bei 34° schmelzende, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Krystalle. Die Salze des Zinnmethyls mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Ameisensäure und Essigsäure sind krystallisirbar.

Das Bizinnmethyljodür ist eine durchdringend riechende Flüssigkeit, aus welcher Ammoniak das Oxyd abscheidet.

Quecksilbermethyl.

§. 216. Das Jodür dieser basischen Verbindung stellt man aus Jodmethyl und Quecksilber dar, welche man längere Zeit dem Sonnenlichte oder nur dem Tageslichte aussetzt. —

Quecksilbermethyljodür CH_3Hg_2J scheidet sich in farblosen Blättchen aus, die in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löslich sind; sie besitzen einen unangenehmen Geruch, verflüchtigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 100°, schmelzen bei 143° und sublimiren unzersetzt.

Salpetersaures Quecksilbermethyl $N[(CH_3)Hg_2]O_6 + aq.$ entsteht durch Zerlegung der vorigen Verbindung mit salpetersaurem Silberoxyd und bildet perlmutterglänzende Blättchen, die in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich sind und bei 100° schmelzen. Salzsäure fällt aus der Lösung Blättchen von Quecksilbermethylchlorür.

Acetylgruppe.

§. 217. In den Verbindungen dieser Gruppe ist das Radical Acetyl $C_2H_3O_2$ enthalten, welches sich als Formyl-Methyl $C(CH_3)O_2$ (d. h. als Formyl, worin das Aeq. H durch Methyl vertreten ist) betrachten lässt.

Die wichtigsten bis jetzt bekannten Verbindungen dieses Radicals sind:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$; Typus — $\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}$; Acetylaldehyd — $\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\CH_3\end{matrix}\right\}$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_2(CH_3)O_2\\H\end{matrix}\right\}$. Aceton.

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$; Typus — $\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$; Acetylsäure (Essigsäure) — $\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$; Acetylsäure-anhydrid — $\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\CH_3\end{matrix}\right\}O_2$. Acetylsäure-Methyläther.

$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$; Typus — $\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$; Acetylchlorür. — $\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\Br\end{matrix}\right\}$. Acetylbromür

$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$; Typus — $N\left\{\begin{matrix}C_2H_3O_2\\H\\H\end{matrix}\right.$. Acetamid.

Acetylaldehyd (Aldehyd) $C_2H_4O_2$.

§. 218. Er bildet sich durch Oxydation aus dem Weingeist oder albuminartigen Stoffen, beim Durchleiten von Weingeist- oder Aetherdämpfen durch ein rothglühendes Rohr und bei der trocknen Destillation der Milchsäure oder einiger milchsaurer Salze.

Man destillirt bei gut gekühlter Vorlage 2 Thl. Weingeist, 2 Thl. Wasser, 3 Thl. Schwefelsäure und 3 Thl. Braunstein, bis das Destillat anfängt sauer zu reagiren, rectificirt dieses zweimal über gleichviel Chlorcalcium, vermischt es dann mit dem doppelten Vol. Aether und leitet Ammoniakgas bis zur Sättigung hinzu. Die abgeschiedenen Krystalle von Aldehydammoniak werden in dem gleichen Gewicht Wasser gelöst und mit dem dreifachen Gewicht verdünnter Schwefelsäure — concentrirte Säure mit dem gleichen Gewicht Wasser vermischt — destillirt; man trocknet den übergehenden Aldehyd durch nochmalige Rectification über Chlorcalcium.

Der Aldehyd ist ein farbloses, sehr bewegliches Liquidum, von erstickendem Geruch, bei 21°,8 siedend; das spec. Gew. des Dampfes ist 1,532. Er ist brennbar, mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether und ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Bei

Luftabschluss aufbewahrt verwandelt er sich häufig in polymerische Modificationen; an der Luft geht er durch Sauerstoffaufnahme in Essigsäure über, besonders rasch in Berührung mit Platinschwarz.

Salpetersäure bewirkt gleichfalls die Bildung von Essigsäure. Silberoxyd mit dem Aldehyd erwärmt wird zu Metall reducirt, das die Wände des Gefässes mit einem Spiegel belegt.

Chlor und Brom erzeugen unter Wärmeentwickelung Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff, während gleichzeitig wahrscheinlich Chloral und Bromal gebildet werden.

Mit weingeistigem oder wässrigem Kali erwärmt scheidet der Aldehyd ein gelbes Harz ab. Mit Natronkalk in höherer Temperatur zusammengebracht entsteht unter Wasserstoffentwickelung Essigsäure. Kalium löst sich im Aldehyd mit so starker Wärmeentwickelung, dass auch bei künstlicher Abkühlung von aussen Kohle abgeschieden wird.

Mit Ammoniak bildet er eine krystallisirende Verbindung.

Von Lösungen der zweifach schwefligsauren Alkalien wird er unter Wärmeentwickelung aufgenommen.

Schwefelwasserstoff verwandelt ihn in Sulfaldehyd.

Mit Cyansäure geht er unter Kohlensäureentwickelung in Trigensäure über.

§. 219. Metaldehyd. Er setzt sich zuweilen beim Aufbewahren des trocknen Aldehyds in zugeschmolzenen Röhren in Form wasserheller Säulen ab, die ohne Geruch und Geschmack, leicht in Weingeist, nicht in Wasser löslich sind und bei 120° sublimiren ohne vorher zu schmelzen. Sie scheinen sich auch in mit Wasser und einer Spur Schwefelsäure vermischtem Aldehyd bei einer Temperatur unter 0° zu bilden.

Paraldehyd $C_6 H_{12} O_6$ bildet sich zugleich mit dem Metaldehyd; er ist eine aromatisch riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit, die in Alkohol und Aether, aber kaum in Wasser löslich ist, bei 125° siedet und deren Dampfdichte 4,583 ist. An der Luft verwandelt sich der Paraldehyd in eine eigenthümliche Säure; von Kali wird er nicht angegriffen; mit etwas Schwefelsäure erwärmt geht er in gewöhnlichen Aldehyd über.

Elaldehyd entsteht zuweilen aus dem Aldehyd; er bildet bei +2° schmelzende, bei 94° siedende lange Nadeln, deren Dampfdichte 4,457 ist. Von Kali wird er nicht gebräunt, Silbersalze reducirt er nicht und mit Ammoniak geht er keine Verbindung ein.

§. 220. Aldehydammoniak $C_2 H_3 (N H_4) O_2 \left(\begin{matrix} C_2 H_3 O_2 \\ NH_4 \end{matrix}\right)$.

Farblose glänzende Krystalle, die sich aus einer ätherischen Aldehydlösung beim Einleiten von Ammoniakgas abscheiden. Sie besitzen einen eigenthümlichen Geruch, lösen sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol und kaum in Aether, schmelzen zwischen 70° und 80° und destilliren bei 100°. Die Lösung reagirt alkalisch.

An der Luft bräunen sich die Krystalle allmälig; concentrirte Kalilauge greift sie nicht an; die Lösung reducirt in der Wärme salpetersaures Silberoxyd; beim Vermischen der concentrirten Lösungen beider Verbindungen in der Kälte scheidet sich ein weisser Niederschlag ab ($2 C_2 H_3 (N H_4) O_2$, $N Ag O_6$?). Die wässrige Lösung bildet mit Schwefelwasserstoff oder Selenwasserstoff basische Verbindungen, Thialdin und Selenaldin, und die weingeistige Lösung mit Schwefelkohlenstoff Car-

bothialdin. Leitet man in die Lösung in absolutem Alkohol schweflige Säure, so wird schwefligsaures Aldehydammoniak gebildet.

Jodmethyl zerlegt das Aldehydammoniak unter Bildung von jodwasserstoffsaurem Trimethylamin.

Die mit Blausäure versetzte Lösung des Aldehydammoniaks hinterlässt beim Verdunsten im Wasserbade einen Syrup, der bald zu einer aus feinen Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt.

Wird die Lösung von Aldehydammoniak in wässriger Blausäure mit Salzsäure vermischt, so scheiden sich sogleich oder nach längerem Stehen Krystalle von Hydrocyanaldin ab. Verdunstet man aber diese Mischung im Wasserbade, so bildet sich Alanin.

§. 221. Sulfaldehyd $C_2H_4S_2$. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in wässriges Aldehyd scheidet sich ein unangenehm riechendes Oel von der Zusammensetzung $6\,(C_2H_4S_2),\ 2\,HS$ ab, das in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich ist; mit Ammoniak bildet es Thialdin. An der Luft, oder bei der Destillation, oder beim Zusammenbringen mit Säuren zerlegt es sich in Schwefelwasserstoff und Sulfaldehyd. Letzterer krystallisirt in weissen, lauchartig riechenden Nadeln, die in Alkohol und Aether, aber wenig in Wasser löslich sind und schon bei 45° anfangen zu sublimiren. Kali und Ammoniak sind ohne Einwirkung auf denselben. Die weingeistige Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, bald dunkler werdenden Niederschlag, der an heissen Alkohol eine beim Erkalten krystallisirende Verbindung $3\,C_2H_4S_2,\ 2\,NAgO_6$ abgiebt.

§. 222. Schwefligsaures Aldehydammoniak $\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\NH_4\end{matrix}\right\}S_2O_4$. Durch die kalt gehaltene Lösung von Aldehydammoniak in absolutem Alkohol leitet man schweflige Säure; nach einiger Zeit scheidet sich die krystallinische Verbindung in kleinen Nadeln ab, die sich langsam an der Luft verändern, in Wasser leicht löslich sind, sich beim Abdampfen der Lösung zersetzen und mit einer Säure vermischt schweflige Säure entwickeln. Mit überschüssigem Kalkhydrat erhitzt entwickeln sie eine Aminbase (Aethylamin oder wahrscheinlicher Bimethylamin).

§. 223. Thialdin $C_6H_{13}NS_4$. — Man leitet durch eine wässrige Lösung des Aldehydammoniaks Schwefelwasserstoff und krystallisirt die nach einiger Zeit abgeschiedenen Krystalle des Thialdins aus einem Gemisch von Aether und Alkohol um;

$$\underset{\text{Aldehydammoniak}}{3\,(C_2H_3(NH_4)O_2)} + 4\,HS = \underset{\text{Thialdin.}}{C_6H_{13}NS_4} + 2\,NH_3 + 6\,HO.$$

Glänzende unangenehm riechende Krystalle, die in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, bei 43° schmelzen, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigen und auch mit Wasserdämpfen unzersetzt destillirt werden können, aber für sich der Destillation unterworfen zersetzt werden. Die alkoholische Lösung giebt mit Blei- und Silberlösung bald schwarz werdende Niederschläge. Mit frisch

gefälltem Silberoxyd setzt es sich bei 100° in Leucin und Schwefelsilber um,

$$\underset{\text{Thialdin}}{C_6H_{13}NS_4} + 4\,AgO = \underset{\text{Leucin.}}{C_6H_{13}NO_4} + 4\,AgS.$$

Auf Pflanzenfarben ist es ohne Reaction, mit den Säuren bildet es krystallisirende Salze.

Salzsaures Thialdin $C_6H_{13}NS_4$, HCl. Farblose, glänzende Prismen, in Wasser leicht, in Alkohol weniger, in Aether nicht löslich.

Salpetersaures Thialdin $C_6H_{13}NS_4$, NHO_6. Scheidet sich aus der ätherischen Lösung des Thialdins auf Zusatz von Salpetersäure ab. Nach dem Umkrystallisiren besteht es aus farblosen Nadeln, die in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslich sind.

§. 224. Selenaldin ($C_6H_{13}NSe_4$?) Es bildet dem Thialdin ähnliche Krystalle, die durch Einleiten von Selenwasserstoff in Aldehydammoniaklösung gewonnen werden; in Wasser sind sie wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich; die trockenen Krystalle wie auch die Lösungen zersetzen sich leicht unter Abscheidung eines rothen Pulvers.

§. 225. Carbothialdin $C_5H_{10}N_2S_4$. Zu der weingeistigen Lösung des Aldehydammoniaks fügt man Schwefelkohlenstoff, worauf sich sogleich Krystalle des Carbothialdins abscheiden, die in kaltem Wasser und Aether nicht, in kaltem Alkohol kaum, in heissem leicht löslich sind; von Salzsäure werden sie gelöst, durch Ammoniak wieder gefällt, mit überschüssiger Salzsäure gekocht in Schwefelkohlenstoff, Aldehyd und Ammoniak zerlegt. Silberlösung, Sublimatlösung und Kupferlösung bringen in der weingeistigen Lösung des Carbothialdins Niederschläge hervor.

§. 226. Trichloraldehyd (Chloral) $C_2HCl_3O_2\left(\begin{matrix}C_2Cl_3O_2\\H\end{matrix}\right)$. Durch absoluten Alkohol wird so lange trockenes Chlorgas geleitet, als sich noch Salzsäuregas entwickelt, oder Stärke oder Zucker werden mit Braunstein und Salzsäure destillirt und das Destillat über Chlorcalcium rectificirt; man reinigt in beiden Fällen das Chloral durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure.

Es ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, von durchdringendem und unangenehmem zu Thränen reizendem Geruch, und erst fettigem, dann kaustischem Geschmack; auf Papier bringt es einen bald verschwindenden Fettfleck hervor; der Siedepunkt ist 94°, die Dampfdichte 4,98—5,13. — In Wasser ist das Chloral leicht löslich, mit wenig Wasser bildet es Krystalle von Chloralhydrat $C_2HCl_3O_2 + 2\,aq.$ (Dampfdichte 2,76), die für sich unverändert destilliren, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt aber wasserfreies Chloral entwickeln (und zum Theil in Chloralid übergehen).

Von heissen wässrigen Alkalien wird es in Chloroform und Ameisensäure verwandelt,

$$\underset{\text{Chloral}}{C_2HCl_3O_2} + KHO_2 = \underset{\text{Ameisensaures Kali}}{CHKO_4} + \underset{\text{Chloroform.}}{CHCl_3}.$$

Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure, oder Salzsäure und chlorsaurem Kali wird es in Trichloressigsäure übergeführt.

Das Chloral verwandelt sich beim Aufbewahren in verschlossenen Röhren oder mit concentrirter Schwefelsäure gemischt in ein weisses Pulver, sogenanntes unlösliches Chloral. Dieses verdunstet allmä-

lig an der Luft, löst sich nicht in Wasser, Alkohol und Aether, verhält sich gegen Alkalien und rauchende Salpetersäure wie die flüssige Modification, wird aber nicht von chlorsaurem Kali und Salzsäure oxydirt. In einem verschlossenen Gefässe auf 180° erhitzt verwandelt es sich wieder in das flüssige Chloral.

§. 227. Chloralid ($Є_6 H_3 Єl_7 O_8$?) Beim Lösen des Chloralhydrats in concentrirter Schwefelsäure und besonders bei Destillation der Lösung entwickeln sich Salzsäure und schweflige Säure und ein Theil des Chlorals wird in Chloralid verwandelt. Weisse Krystalle, unlöslich in Wasser, Schwefelsäure und kaltem Alkohol, leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether; sie schmelzen bei 112°—114°, sieden bei 200°. Von Kali werden sie in Ameisensäure und Chloroform zerlegt.

§. 228. Tribromaldehyd (Bromal) $Є_2 H Br_3 O_2$. Absoluten Alkohol lässt man 10—12 Tage mit dem drei- bis vierfachen Gewicht Brom in Berührung, destillirt drei Viertel der Flüssigkeit ab und den Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure. — Farbloses, penetrant riechendes Oel, in Wasser, Alkohol und Aether löslich, bei 100° siedend, mit Kali in ameisensaures Salz und Bromoform übergehend, mit wenig Wasser Krystalle von Bromalhydrat $Є_2 H Br_3 O_2 + 4$ aq. bildend, die schon durch die Wärme der Hand schmelzen.

Hydrocyanaldin $Є_9 H_{12} N_4$.

§. 229. Es bildet sich beim Vermischen von Aldehydammoniak, wässriger Blausäure und wenig Salzsäure entweder sogleich oder nach längerem Stehen,

$$3(Є_2 H_7 NO_2) + 3(ЄNH) + 2 H Єl = Є_9 H_{12} N_4 + 6 HO + 2 (NH_4 Єl).$$

3 Aeq. Aldehydammoniak — Hydrocyanaldin.

Farblose Nadeln in Wasser, Alkohol und Aether in der Wärme ziemlich, in der Kälte kaum löslich, bei vorsichtigem Erhitzen schmelzend und dann sublimirend. Mit Schwefelsäure oder Salzsäure erwärmt wird Blausäure und aus dem Rückstande auf Zusatz von Kali Ammoniak entwickelt; Salpetersäure löst es und Ammoniak fällt es scheinbar unverändert wieder; beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure tritt der Geruch nach Aldehyd auf; concentrirte Kalilauge entwickelt beim Erhitzen Ammoniak und scheidet Aldehydharz ab. Die wässrige und weingeistige Lösung wird nicht gefällt von salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Quecksilberoxyd und Platinchlorid; beim Erhitzen der mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd versetzten Lösung wird Cyansilber abgeschieden und Aldehyd in Freiheit gesetzt.

Alanin $Є_3 H_7 NO_4$.

§. 230. Eine Mischung von Aldehydammoniak, Blausäure und überschüssiger Salzsäure wird auf die Hälfte verdunstet, mit Weingeist vermischt, vom ausgeschiedenen Salmiak filtrirt und aus dem Filtrat der Rest desselben und die Salzsäure durch Kochen mit Bleioxydhydrat entfernt; die mittelst Schwefelwasserstoff vom Blei befreite Flüssigkeit liefert beim Verdunsten Krystalle des Alanins. — Es krystallirt in harten, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die in 4,5 Thl. kaltem, weniger heissem Wasser, 500 Thl. Alkohol und nicht in Aether löslich sind; die Lösung schmeckt süss und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Ueber 200° sublimirt das

Alanin, beim raschen Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich. Von Säuren wird es selbst beim Kochen nicht verändert, sehr concentrirte Kalilauge entwickelt damit in der Wärme Ammoniak und Wasserstoff und der Rückstand enthält essigsaures Kali und Cyankalium; mit Bleisuperoxyd liefert die Lösung des Alanins beim Erwärmen Kohlensäure, Aldehyd und Ammoniak; durch salpetrige Säure wird es in Milchsäure übergeführt,

$$\underset{\text{Alanin}}{2\,C_3H_7NO_4} + 2\,NO_3 = \underset{\text{Milchsäure.}}{C_6H_{12}O_{12}} + 4\,N + 2\,HO.$$

Mit Säuren und Basen geht das Alanin Verbindungen ein.

Barytverbindung; durch Kochen der Alaninlösung mit überschüssigem Baryt erhalten, ist leicht löslich und krystallisirbar.

Bleiverbindung; Alaninlösung wird mit Bleioxyd gekocht; beim Verdunsten des Filtrats erhält man farblose Nadeln; die Lösung scheidet auf Zusatz von Weingeist Nadeln ab ($2\,C_3H_6PbNO_4,\ PbHO_2 + 5$ aq.?)

Kupferverbindung $C_3H_6CuNO_4 +$ aq.; blaue, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche Krystalle.

Silberverbindung $C_3H_6AgNO_4$; kleine gelbliche Nadeln, die sich am Lichte schwärzen.

Die Verbindungen des Alanins mit Säuren reagiren sauer und sind leicht löslich in Wasser, in Alkohol und einer Mischung von Alkohol und Aether.

Salzsaures Alanin $2\,C_3H_7NO_4,\ HCl$ bildet lange Nadeln, die sich auf Zusatz von Alkohol oder beim Abdampfen einer Lösung von 2 Aeq. Alanin und 1 Aeq. Salzsäure abscheiden; Alanin mit überschüssiger Salzsäure verdunstet, liefert zerfliessliche Krystalle: $C_3H_7NO_4HCl$; mit Platinchlorid verdunstet erhält man eine Verbindung $2\,C_3H_7NO_4,\ HCl + 2\,PtCl_2$ in Nadeln, die in Wasser, Alkohol und in einer Mischung von Alkohol und Aether löslich ist.

Salpetersaures Alanin $C_3H_7NO_4,\ NHO_6$. Lange zerfliessliche Nadeln.

Schwefelsaures Alanin ist ein sehr lösliches Salz.

Milchsäure $C_6H_{12}O_{12}$.

Die Milchsäure ist homolog mit der Glycollsäure und Leucinsäure.

§. 231. Sie entsteht durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Alanin, durch Gährung aus Zucker, Stärke und ähnlichen Stoffen und findet sich in der Fleischflüssigkeit.

Man lässt Milch, in welcher man noch mehr Milchzucker auflösen kann, bei einer Temperatur von 15°—20° stehen, sättigt die gebildete Säure mit Soda, lässt wieder stehen u. s. f. bis aller Milchzucker in Milchsäure verwandelt ist, fällt durch Kochen das Caseïn, verdampft das Filtrat, zieht mit Weingeist das milchsaure Natron aus und zerlegt dieses mit Schwefelsäure; die vom ausgeschiedenen Glaubersalz abgegossene Milchsäurelösung sättigt man mit Zinkoxyd, reinigt das Zinksalz durch Krystallisation und zersetzt es mit Schwefelwasserstoff. — Man kann auch eine Lösung von Zucker mit altem Käse und Kreide versetzt bei einer Temperatur von 30°—35° gähren lassen und den abgeschiedenen milchsauren Kalk durch Krystallisation reinigen; aus der mit Schwefelsäure abgeschiedenen Milchsäure stellt man das Zinksalz dar und zerlegt dieses mit Schwefelwasserstoff. Durch Lösen der im Wasserbade zur Syrupsconsistenz gebrachten Milchsäure in Aether und Verdunsten des letzteren über Schwefelsäure erhält man sie vollkommen rein. — Die Mutterlauge der Fleischflüssigkeit, woraus das Kreatin krystallisirt ist, wird mit Weingeist geschüttelt und die weingeistige Lösung verdunstet; nach längerem Stehen erstarrt der syrupartige Rückstand zu

einer Krystallmasse, die man mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, mit Weingeist fällt und das Filtrat im Wasserbade verdampft; es bleibt Fleischmilchsäure zurück.

Die Milchsäure ist ein farbloses, syrupdickes Liquidum, ohne Geruch und stark sauer schmeckend; in Wasser, Alkohol und Aether ist sie löslich; bei — 24° wird sie nicht fest. — Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt liefert sie Kohlenoxydgas, mit Salpetersäure gekocht Oxalsäure, mit Braunstein und Salzsäure Chloral. Setzt man die Milchsäure einer Temperatur von 130°—250° aus, so entweicht Wasser, etwas Milchsäure und es bleibt Milchsäureanhydrid,

$$\underset{\text{Milchsäure}}{C_6 H_{12} O_{12}} - 2 HO = \underset{\text{Milchsäureanhydrid}}{C_6 H_{10} O_{10}};$$

bei 260° zersetzt sich dieses in Kohlenoxyd, Aldehyd, Lactid (und Citraconsäure) und Kohle,

$$\underset{\text{Milchsäure}}{C_6 H_{12} O_{12}} - 4 HO = \underset{\text{Lactid}}{C_6 H_8 O_8},$$

$$\underset{\text{Lactid}}{C_6 H_8 O_8} = \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{2 C O_2} + \underset{\text{Aldehyd.}}{2 C_2 H_4 O_2}.$$

Die Milchsäure ist zweibasisch und bildet neutrale und saure Salze; $C_6 H_{10} M_2 O_{12}$ und $C_6 H_{11} M O_{12}$. — Alle Salze der Milchsäure sind löslich in Wasser und vertragen 150°—170° ohne Zersetzung. Die Salze der aus der Fleischflüssigkeit erhaltenen Milchsäure weichen in einigen Punkten von den Salzen der durch Gährung oder aus Alanin erhaltenen Milchsäure ab. (Siehe unten.)

Milchsaures Ammoniak. Zerfliessliche Krystalle.

Milchsaures Kali und milchsaures Natron sind schwierig krystallisirt zu erhalten.

Milchsaurer Baryt. Das neutrale Salz krystallisirt nicht; das saure, $C_6 H_{11} Ba O_{12}$, bildet leicht lösliche Krystalle.

Milchsaurer Strontian $C_6 H_{10} Sr_2 O_{12} + 6$ aq. Sehr löslich.

Milchsaurer Kalk. Neutraler $C_6 H_{10} Ca_2 O_{12} + 10$ aq. Warzig vereinigte kleine Nadeln, die aus Wasser und Alkohol mit 10 Aeq. Wasser anschiessen, in heissem Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss und in 9,5 Thle. kaltem Wasser löslich sind. Bei trockener Destillation liefern sie Wasser, Kohlensäure, Metaceton und andere Producte. Mit Käse und Wasser einer Temperatur von ca. 36° ausgesetzt, verwandelt sich der milchsaure Kalk in buttersauren Kalk. — Saurer $C_6 H_{11} Ca O_{12} + 2$ aq. Wawellitähnliche, leicht lösliche Krystallmasse.

Milchsaurer Kali-Kalk $C_6 H_{10} K Ca O_{12}$. Harte leicht lösliche Krystalle. Milchsaurer Natron-Kalk $C_6 H_{10} Na Ca O_{12} + 2$ aq. Durchsichtige, harte Körner. — Aus einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium und milchsaurem Kalk setzen sich Krystalle ab, $C_6 H_{10} Ca_2 O_{12}$, 2 Ca Cl + 12 aq., die durch Wasser zersetzt werden.

Milchsaure Magnesia $C_6 H_{10} Mg_2 O_{12} + 6$ aq. Kleine Prismen, die in 30 Thle. Wasser, nicht in Alkohol löslich sind.

Milchsaures Zinkoxyd $C_6 H_{10} Zn_2 O_{12} + 6$ aq. Glänzende Nadeln oder Krusten, die in 6 Thl. kochendem, 58 Thl. kaltem Wasser und kaum in Alkohol löslich sind, bei 100° in kurzer Zeit ihr Krystallwasser verlieren und dann 210° ohne Zersetzung vertragen.

Milchsaures Natron-Zinkoxyd $C_6 H_{10} Na Zn O_{12} + 2$ aq. Leicht lösliche Krystalle. Milchsaures Kali-Zinkoxyd enthält nach dem Trocknen über Schwefelsäure kein Krystallwasser.

Milchsaures Cadmiumoxyd $C_6H_{10}Cd_2O_2$. Farblose, in Alkohol unlösliche Nadeln.

Milchsaures Kupferoxyd $C_6H_{10}Cu_2O_{12} + 4$ aq. Grosse, glänzende, blaue Krystalle, in 6 Thl. kaltem und 2,2 Thl. kochendem Wasser löslich, bei 100° das Krystallwasser verlierend und sich zwischen 200 und 210° zersetzend.

Milchsaures Nickeloxyd $C_6H_{10}Ni_2O_{12} + 6$ aq. und milchsaures Kobaltoxyd $C_6H_{10}Co_2O_{12} + 6$ aq. bilden grüne oder röthliche, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

Milchsaures Manganoxydul $C_6H_{10}Mn_2O_{12} + 6$ aq. Glänzende, amethystfarbene Krystalle, ziemlich löslich in kaltem Wasser. Milchsaures Eisenoxyd krystallisirt nicht. Das Oxydulsalz $C_6H_{10}Fe_2O_{12} + 6$ aq. schiesst aus Wasser in gelblichen, aus Weingeist in weissen Nadeln an, die sich schon bei 50°—60° zersetzen.

Milchsaures Wismuthoxyd $2\,C_6H_{10}bi_2O_{12}$, 2 bi O. *) Eine Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd wird mit milchsaurem Natron vermischt; in Wasser ohne Trübung lösliche krystallinische Krusten. — $C_6H_{10}bi_2O_{12}$, 4 bi O. Salpetersaure Wismuthlösung wird tropfenweise zu einer Lösung von milchsaurem Natron gefügt; pulveriger Niederschlag.

Milchsaures Zinnoxydul $C_6H_{10}Sn_2O_{12}$, 2 SnO. Weisser, krystallinischer Niederschlag.

Milchsaures Quecksilberoxydul $C_6H_{10}Hg_2O_{12} + 4$ aq. Röthliche Krystallgruppen. Das Quecksilberoxydsalz $C_6H_{10}Hg_2O_{12}$, 2 HgO krystallisirt in glänzenden Prismen, die in Wasser leicht löslich sind.

Milchsaures Bleioxyd erhält man nur in Form eines Gummi.

Milchsaures Silberoxyd $C_6H_{10}Ag_2O_{12} + 4$ aq. Warzenförmig gruppirte Nadeln, die am Lichte schwarz werden und sich bei 100° zersetzen.

Die Fleischmilchsäure liefert folgende von den vorigen verschiedene Salze:

Fleischmilchsaurer Kalk krystallisirt aus Wasser mit 8 Aeq., aus Alkohol mit 10 Aeq. Krystallwasser und erfordert 12,4 kaltes Wasser zur Lösung.

Fleischmilchsaure Magnesia enthält 8 Aeq. aq. und ist weit leichter in Wasser und Alkohol löslich als die milchsaure Magnesia.

Fleischmilchsaures Zinkoxyd enthält 4 Aeq. aq., verliert dasselbe langsam bei 100° und zersetzt sich schon zwischen 100° und 150°; es löst sich in 2,8 Thl. kochendem und 5,7 kaltem Wasser, in 2,2 Thl. kaltem und etwa eben so viel heissem Weingeist.

Fleischmilchsaures Kupferoxyd krystallisirt in kleinen blauen Warzen mit 3 Aeq. aq., die langsam bei 100° entweichen; das Salz zersetzt sich schon bei 140°, löst sich in 1,9 Thl. kaltem und 1,2 Thl. kochendem Wasser.

§. 232. Milchsäureanhydrid $C_6H_{10}O_{10}$. Es ist der bei anhaltendem Erhitzen der Milchsäure auf 250° bleibende Rückstand, der beim Erkalten zu einer festen amorphen Masse erstarrt, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser kaum löslich ist; mit kaltem Wasser in Berührung geht das Anhydrid langsam, mit kochendem Wasser schneller und mit Alkalien sogleich in Milchsäure über. Es absorbirt 2 Aeq. trockenes Ammoniakgas.

Lactid $C_6H_8O_8$. Beim Erhitzen des Anhydrids über 250° geht unter andern Producten das Lactid über, das in der Vorlage zu Krystallen erstarrt und aus heissem Alkohol in Tafeln auschiesst; sie schmelzen bei 107°, sieden bei 250° ohne Veränderung, lösen sich

*) bi = ²/₃ Bi.

kaum in Wasser, damit allmälig in Milchsäure übergehend. — Ammoniak wird unter Wärmeentwickelung und Bildung von Lactamid absorbirt,

$$\underset{\text{Lactid}}{C_6 H_8 O_8} + N_2\begin{cases}H_2\\H_2\\H_2\end{cases} = \underset{\text{Lactamid.}}{N_2\begin{cases}C_6 H_{10} O_8\\H_2\\H_2\end{cases}}$$

§. 233. Lactamid $C_6 H_{14} N_2 O_8$. In Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen, die sich weder mit Säuren noch Basen vereinigen und beim Kochen mit Säuren und Alkalien in Milchsäure und Ammoniak übergehen.

Lactaminsäure $\left.\begin{matrix}NH_2(C_6 H_{10} O_8)\\H\end{matrix}\right\} O_2$ scheint sich in Verbindung mit Ammoniak bei Einwirkung des Ammoniakgases auf Milchsäureanhydrid zu bilden. Die Lösung dieses Salzes liefert beim Verdunsten Lactamid.

§. 234. Trigensäure $C_4 H_7 N_3 O_4$. Sie bildet sich zugleich mit Cyamelid, Aldehydammoniak, Kohlensäure und andern Verbindungen beim Einleiten der Cyansäure in kalt gehaltenen Aldehyd,

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C_2 H_4 O_2} + \underset{\text{Cyansäure}}{3\, C N H O_2} = \underset{\text{Trigensäure.}}{C_4 H_7 N_3 O_4} + C O_4.$$

Die feste, dem calcinirten Borax ähnliche Masse, wird mit Salzsäure ausgekocht, aus der beim Erkalten die Trigensäure anschiesst. Kleine Prismen, die in Alkohol kaum, in Wasser wenig löslich sind und bei trockner Destillation schmelzen und sich zersetzen. Die Lösung mit Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd versetzt giebt einen krystallinischen Niederschlag $C_4 H_6 Ag N_3 O_4$.

Aceton $C_3 H_6 O_2$.

§. 235. Es ist die Methylverbindung des Aldehyds und die Bildung desselben, wenn essigsaure Salze der trocknen Destillation unterworfen oder Essigsäuredämpfe durch ein glühendes Rohr geleitet werden, ist erklärlich, da das Radical Acetyl = Formyl-Methyl (§. 217) ist. Von 2 Aeq. Essigsäure wird 1 Aeq. zu Aldehyd reducirt, indem der Sauerstoff das andre Aeq. Essigsäure in Kohlensäure und Methyl verwandelt; dieses Methyl vereinigt sich mit dem Aldehyd zu Methyl-Aldehyd oder Aceton.

Essigsäuredämpfe leitet man durch ein rothglühendes Rohr,

$$\underset{\text{Essigsäure}}{2\, C_2 H_4 O_4} = C O_4 + 2 H O + \underset{\text{Aceton.}}{C_3 H_6 O_2}$$

Essigsaure Salze (Bleizucker) werden der trocknen Destillation unterworfen und das Destillat nach dem Entwässern durch Chlorcalcium mit eingesenktem Thermometer destillirt. — Zucker, Weinsäure und Citronensäure liefern bei trockner Destillation ebenfalls Aceton, auch ist es im rohen Holzgeist enthalten.

Angenehm riechende Flüssigkeit von brennendem Geschmack, in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich; sie siedet bei 56°, besitzt eine Dampfdichte von 2,002 und ist brennbar.

Mit Alkalien und der Luft in Berührung verharzt sich das Aceton; die Dämpfe über erhitzten Natronkalk geleitet bilden je nach der

Temperatur essigsaures und ameisensaures Salz und entwickeln Wasserstoff, oder bilden kohlensaures Salz und entwickeln Methylwasserstoff;

$$\underset{\text{Aceton}}{C_3H_6O_2} + 2\,NaHO_2 + 2\,HO = \underset{\text{Essigsaures Natron}}{C_2H_3NaO_4} + \underset{\text{Ameisensaures Natron}}{CHNaO_4} + 6\,H;$$

$$\underset{\text{Aceton}}{C_3H_6O_2} + 2\,NaHO_2 = \underset{\text{Kohlensaures Natron}}{CNa_2O_6} + \underset{\text{Methylwasserstoff}}{2\,CH_4}.$$

Mischt man es mit gepulvertem kaustischem Kalk und lässt es einige Wochen stehen, so wird die Masse hart, entwickelt beim Erwärmen kein Aceton mehr, aber auf Zusatz von Wasser ein über 200° siedendes Oel.

Kalium erhitzt sich mit dem Aceton und bildet verschiedene Producte. Ammoniak bildet mit dem Aceton eine Basis, das Acetonin.

Schwefelammonium geht damit eine ölige, sehr übel riechende Verbindung ein.

Aus einer Mischung von Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und Aceton scheiden sich allmälig gelbe Krystalle der Schwefelwasserstoffverbindung des Carbothiacetonin ab (Carbothiacetonin = $C_{10}H_{10}N_2S_4$).

Platinchlorid löst sich unter Wärmeentwickelung in Aceton, beim Abdampfen entweicht Salzsäure und es bleibt ein Syrup, aus dem sich ein gelber, krystallinischer Körper absetzt, dessen Zusammensetzung vielleicht ist $C_6H_{10}Cl_2Pt_2O_2$ (Acechlorplatin).

Mit den sauren schwefligsauren Alkalien bildet das Aceton Verbindungen.

§. 236. Schwefligsaures Aceton-Kalium $C_2H_5KS_2O_6 + aq.$ Kleine perlmutterglänzende Schuppen, die sich beim Schütteln einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Kali mit Aceton bilden.

Schwefligsaures Aceton-Natrium $C_2H_5NaS_2O_6 + 2\,aq.$ Wird wie die vorige Verbindung dargestellt, welcher sie auch im Aeusseren gleicht.

Schwefligsaures Aceton-Ammoniak. Es scheidet sich wegen seiner leichten Löslichkeit aus einer Mischung von Aceton mit saurem schwefligsaurem Ammoniak nicht in Krystallen ab.

§. 237. Chlorgas in Aceton geleitet entwickelt Salzsäuregas und bildet zweifach gechlortes Aceton $C_3H_4Cl_2O_2$, eine zu Thränen reizende, nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit.

Chlorsaures Kali in eine erwärmte Mischung des Acetons mit chlorsaurem Kali gebracht, bildet ebenfalls Chlorsubstitutionsproducte, unter welchen $C_3HCl_5O_2$, eine bei 190° siedende, farblose Flüssigkeit, enthalten ist, die mit 8 Aeq. Wasser eine in rhombischen Tafeln krystallisirende Verbindung eingeht. Dieselbe Verbindung entsteht bei Destillation der Stärke mit Braunstein und Salzsäure.

Durch Einwirkung des Chlors auf Citronensäure im Sonnenlicht bildet sich sechsfach gechlortes Aceton $C_3Cl_6O_2$, das dem vorigen sehr ähnlich ist und sich mit 2 Aeq. Wasser zu einer krystallisirenden Verbindung vereinigt. Ge-

chlorte Acetone bilden sich bei Destillation der Gallussäure, Chinasäure und Citronensäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kali und bei Behandlung des Holzgeistes mit Chlor ($C_3 H_3 Cl_3 O_2$ und $C_3 H_2 Cl_4 O_2$, welches letztere wie $C_3 H Cl_5 O_2$ mit 8 Aeq. Wasser Krystalle bildet) (§. 165).

§. 238. Salzsäuregas wird in grosser Menge vom Aceton verschluckt und es bildet sich eine braune rauchende Flüssigkeit, die unter andern Producten $C_3 H_5 Cl$ enthalten soll; dieselbe Verbindung soll durch Phosphorchlorid und die entsprechenden Jodverbindungen durch Phosphor und Jod gebildet werden. Salpetersäure wirkt heftig auf Aceton ein, die gebildeten Producte sind noch nicht hinlänglich untersucht.

Schwefelsäure erzeugt in höherer Temperatur mehrere Producte, unter welchen ein Kohlenwasserstoff, Mesitylen $C_9 H_{12}$, näher studirt ist.

§. 239. Acetonin $C_9 H_{18} N_2$. Aceton wird mit Ammoniakgas gesättigt und darauf in einem verschlossenen Gefässe längere Zeit auf 100° erhitzt. Es ist ein farbloses, alkalisch reagirendes Liquidum, in Weingeist, Aether und Wasser leicht löslich und aus letzterem auf Zusatz von Kali in öligen Tropfen sich abscheidend; die wässrige Lösung wird beim Erwärmen getrübt.

Platinverbindung $C_9 H_{18} N_2, H Cl, Pt Cl_2$; orangegelbe Prismen, unlöslich in Aether, löslich in Wasser und heissem Weingeist. — Saures oxalsaures Salz $C_9 H_{18} N_2, C_2 H_2 O_8 + 2$ aq. Weisse Prismen, in Wasser und in heissem Weingeist leicht löslich.

§. 240. Mesitylen $C_9 H_{12}$. — Zwei Vol. Aceton werden mit einem Vol. Schwefelsäure destillirt und aus dem Destillat der zwischen 155° und 160° siedende Theil abgeschieden, welcher das Mesitylen ist. Farblose, schwach lauchartig riechende Flüssigkeit, deren Dampfdichte 4,3 ist. Alkalien sind ohne Wirkung darauf. Beim Einleiten von Chlor scheiden sich kleine glänzende Krystalle von Trichlormesitylen $C_9 H_9 Cl_3$ ab, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich sind, sich ohne Zersetzung verflüchtigen und durch gasförmiges Ammoniak oder weingeistiges Kali nicht verändert werden. — Eine ganz ähnliche Verbindung ist das Tribrommesitylen $C_9 H_9 Br_3$. Beim Kochen des Mesitylens mit mässig starker Salpetersäure bilden sich feine Nadeln von Binitromesitylen $C_9 H_{10} (NO_4)_2$, die sublimirbar und in Alkohol löslich sind; von Schwefelwasserstoff werden sie in Nitromesidin verwandelt. Eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure verwandelt das Mesitylen sogleich in Krystalle des Trinitromesitylen $C_9 H_9 (NO_4)_3$, die in gelinder Wärme sublimiren, in Alkohol und Aether wenig, in Aceton leicht löslich sind; von Schwefelwasserstoff werden sie schwierig angegriffen.

Nitromesidin $C_9 H_{12} N_2 O_4 \left(N \begin{cases} C_9 H_{10} (NO_4)? \\ H \\ H \end{cases} \right)$. Schwefelwasserstoff wird durch die weingeistige Lösung des Binitromesitylens geleitet, mit Salzsäure der Schwefel und aus dem Filtrat mit Ammoniak oder Kali das Nitromesidin gefällt. Lange gelbe Nadeln, unter 100° schmelzend, bei 100° ohne Zersetzung sich verflüchtigend, leicht in

Alkohol und Aether, wenig in Wasser löslich; die Lösung reagirt neutral. Mit Säuren bildet es krystallisirbare Salze, die in der Regel schon vom Wasser zersetzt werden.

Salzsaures Salz $C_9 H_{12} N_2 O_4, H Cl$; farblose Nadeln, deren Lösung mit Platinchlorid versetzt gelbe Krystalle $C_9 H_{12} N_2 O_4, H Cl, Pt Cl_2$, abscheidet. — Schwefelsaures Salz; kleine Krystalle. — Phosphorsaures Salz $3 C_9 H_{12} N_2 O_4, P H_3 O_8$; gelbe Blättchen.

Mesitylen in rauchender Schwefelsäure gelöst, bildet eine braune Flüssigkeit, die allmälig zu einer Krystallmasse von Sulfomesitylensäure erstarrt, deren Bleisalz $C_9 H_{11} Pb S_2 O_6$ in Nadeln krystallisirt, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Auch das Silbersalz krystallisirt.

Acetylsäure (Essigsäure) $C_2 H_4 O_4$.

§. 241. Sie bildet sich aus dem Aldehyd bei Berührung desselben mit Sauerstoff, aus Weingeist bei Gegenwart von Sauerstoff und Fermenten oder anderen Stoffen z. B. Platinschwarz; aus beiden, aus den Aethyläthern und aus den Proteïnsubstanzen bei Oxydation mit Chromsäure, oder Braunstein und Schwefelsäure u. s. w.; aus Zucker, Stärke, Weinsäure, Citronensäure u. s. w. beim Schmelzen mit Kalihydrat; aus Holz, Zucker, Gummi u. s. w. bei trockner Destillation; ferner bei der Fäulniss vieler organischen Substanzen. Die in vielen Säften des Thierreichs und Pflanzenreichs gefundene Essigsäure scheint erst durch Zersetzung jener Stoffe gebildet zu sein.

Holz wird in eisernen Gefässen der trocknen Destillation unterworfen, von dem wässrigen Destillat, um die theerartigen, grösstentheils im Rückstande bleibenden, Producte zu entfernen, ein Theil abdestillirt, dieser dann mit Kalk gesättigt, mit Glaubersalz der Kalk wieder ausgefällt und die vom Gyps filtrirte Lösung des essigsauren Natrons zur Trockne verdunstet; diesen Rückstand setzt man einer Hitze von 250° aus, wo bei nur die anhängenden empyreumatischen Producte zerstört werden und gewinnt endlich durch Destillation mit Schwefelsäure aus dem Natronsalz die reine Essigsäure. — Vortheilhafter übersättigt man sogleich das vom Holze gewonnene Destillat mit Kalk, filtrirt, dampft auf die Hälfte ein und setzt Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzu; es scheiden sich harzartige Producte ab, die man entfernt und die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet; der nach starkem Erhitzen noch braun gefärbte essigsaure Kalk liefert bei der Destillation mit Salzsäure fast chemisch reine Essigsäure.

Die Bildung der Essigsäure aus verdünntem Weingeist oder weingeistigen Flüssigkeiten, z. B. Bier, Wein, geht immer vor sich, wenn diese bei einer Temperatur von 25—35° in Berührung mit stickstoffhaltigen Substanzen — Hefe — dem Einfluss der Luft ausgesetzt werden. —

Man füllt Fässer zu drei Viertel mit der weingeisthaltigen Flüssigkeit und etwas fertigem Essig, der als Ferment dient und lässt sie mit offenem Spunde in einem Raume liegen, welcher auf angegebene Temperatur erhalten wird; dem Sauerstoff der Luft wird nach diesem Verfahren nur wenig Sauerstoff geboten, weshalb die Essigbildung erst nach Monaten vollendet ist. Um den Process zu beschleunigen, wendet man Fässer mit doppeltem Boden an, die an der Peripherie zwischen beiden Böden mit Löchern versehen sind; der obere Boden ist siebförmig durchlöchert und auf diesen werden Hobelspäne geschüttet. Der auf dieselben gegossene, auf 30° erwärmte verdünnte Weingeist fliesst tropfenweise hinunter und bietet der von unten entgegenströmenden Luft eine so grosse Oberfläche dar, dass bei dieser beschleunigten Essigbildung hinlänglich Wärme frei wird, um eine besondere Heizung des Raumes, in welchem sich die Fässer befinden, überflüssig zu machen. — Die stickstoffhaltigen Stoffe erleiden bei der

Essigbildung ebenfalls eine Veränderung und setzen sich am Boden der Gefässe als weisse, gelatinöse Masse, sogenannte Essigmutter, ab.

Der durch Gährung bereitete Essig enthält $2^1/_2$—8 pCt. Essigsäure, noch Weingeist und stickstoffhaltige Substanzen, welche ihn als Ferment zur Darstellung neuer Mengen Essig tauglich machen. Von den nicht flüchtigen Substanzen befreit man ihn durch Destillation (Acetum destillatum); das Destillat ist ein schwächerer Essig, da wegen des höheren Siedepunkts der Essigsäure im Rückstande ein sehr concentrirter Essig bleibt, woraus er sich nicht ohne Zersetzung abdestilliren lässt.

Reine Essigsäure (Eisessig) wird gewonnen durch Destillation des trocknen essigsauren Natrons oder des Bleizuckers mit concentrirter Schwefelsäure, oder durch Erhitzen des zweifach essigsauren Kalis auf 200°—300°, bei welcher Temperatur das Salz die Hälfte der Essigsäure verliert; oder Erhitzen des essigsauren Kupferoxyds für sich und Rectification des Destillats.

Die Essigsäure ist eine farblose Flüssigkeit, unter + 17° krystallisirend, bei 120° (116°) siedend; die Dampfdichte ist 2,12—2,17; ihr Dampf riecht stechend sauer, mit Luft gemengt angenehm und ihr Geschmack ist sehr sauer; auf der Haut erzeugt sie eine Blase. Sie röthet Lackmus. Aus der Luft zieht sie Feuchtigkeit an und mischt sich mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältniss. Das spec. Gew. der Essigsäure nimmt anfangs beim Vermischen mit Wasser zu und erst auf Zusatz von mehr Wasser wieder ab.

Die folgende Tabelle zeigt das spec. Gew. der mit verschiedenen Mengen Wasser verdünnten Essigsäure.

Gehalt an Essigsäure in 100 Theilen	Spec. Gew.	Gehalt an Essigsäure in 100 Theilen	Spec. Gew.
100	1,0635	60	1,067
98	1,067	54	1,063
95	1,070	50	1,060
90	1,0730	40	1,0513
80	1,0735	30	1,040
78	1,0732	20	1,027
70	1,070	10	1,015.

Die Essigsäure ist brennbar. Der Dampf durch ein rothglühendes Rohr geleitet zersetzt sich zum Theil in Kohle, Aceton, Naphtalin, Phenylalkohol, Benzin u. s. w.

Sie löst Campher, Harze, Proteïnsubstanzen u. s. w.; bei Siedhitze auch Phosphor.

Von Salpetersäure wird sie kaum angegriffen, von Ueberjodsäure in Ameisensäure und Kohlensäure verwandelt; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt bräunt sie sich und es entweichen schweflige Säure und Kohlensäure; mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure mischt sie sich unter Wärmeentwickelung und bei noch stärkerem Erhitzen entwickelt sich Gas; Schwefelsäureanhydrid löst sich in der Essigsäure und beim Erwärmen bildet sich Sulfoessigsäure.

Chlor wirkt kaum im Schatten, stark im Sonnenlicht auf Essigsäure ein und bildet unter andern Producten Trichloressigsäure; wässrige Essigsäure liefert unter denselben Verhältnissen Chloressigsäure.

Von Phosphorchlorür und Phosphoroxychlorid wird sie nicht angegriffen, mit Phosphorchlorid bildet sie Chloracetyl, Phosphoroxychlorid und Salzsäure.

Die meisten Salze der Essigsäure sind leicht löslich in Wasser.

Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt entwickeln sie Essigsäure, mit Weingeist und Schwefelsäure Essigäther, welche durch den Geruch zu erkennen sind. Eisenchlorid wird von den Lösungen der essigsauren Salze intensiv roth gefärbt. In Silber- und Quecksilberoxydullösung bringen sie weisse Niederschläge hervor. — Die Salze entwickeln beim Erhitzen für sich Essigsäure oder Methylwasserstoff und Aceton und hinterlassen ein Metall, ein Metalloxyd oder einen kohligen Rückstand; mit überschüssigem Alkali geschmolzen werden sie in kohlensaure Salze unter Entwickelung von Methylwasserstoff übergeführt; mit etwas Kalihydrat und arseniger Säure geschmolzen tritt heftig riechendes Kakodyl auf.

Essigsaures Ammoniak $C_2 H_3 (NH_4) O_4$. Weisses, geruchloses Salz, das durch Sättigen des Eisessigs mit Ammoniakgas sich bildet; die Lösung verliert beim Abdampfen Ammoniak und liefert zerfliessliche Nadeln eines sauren Salzes. Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt entsteht Cyanmethyl (§. 194).

Essigsaures Kali $C_2 H_3 K O_4$. Weisse, zerfliessliche Blättchen, auch in Weingeist leicht löslich; es schmilzt unter Rothglühhitze und wird erst in weit höherer Temperatur zersetzt; die Lösung entwickelt bei der Zerlegung durch den galvanischen Strom Kohlensäure, Wasserstoff, Methyl und Essigsäure-Methyläther. In Eisessig und Essigsäureanhydrid löst es sich und bildet damit Salze. Saures Salz $C_2 H_3 K O_4, C_2 H_4 O_4$. Vorige Verbindung wird mit überschüssiger Essigsäure verdunstet. Zerfliessliche Prismen, löslich in absolutem Alkohol, bei 148° schmelzend, zwischen 200°—300° Eisessig entwickelnd.

Essigsaures Natron $C_2 H_3 Na O_4 + 6$ aq. Grosse Krystalle, die sich bei 6° in 3,9 Thln. Wasser, in der Siedhitze in 0,5 Thln. Wasser lösen. Das trockne Salz zersetzt sich erst über 250°.

Essigsaures Lithion $C_2 H_3 Li O_4 +$ aq. und 3 aq.; essigsaurer Strontian und essigsaurer Kalk sind leicht lösliche in Prismen krystallisirende Salze; essigsaure Magnesia krystallisirt nicht und ist zerfliesslich.

Essigsaure Thonerde ist zerfliesslich, nicht krystallisirbar und verliert die Säure leicht beim Erhitzen.

Essigsaures Zinkoxyd $C_2 H_3 Zn O_4 + 3$ aq. Leicht lösliche Blätter.

Essigsaures Cadmiumoxyd, Nickeloxyd und Kobaltoxyd sind leicht lösliche Verbindungen.

Essigsaures Eisenoxydul. Kleine grüne Krystalle, bei Lösung des Eisens in Essigsäure sich bildend. — Essigsaures Eisenoxyd. Eisenoxydhydrat löst sich mit brauner Farbe in Essigsäure, beim Kochen der Lösung fällt alles Eisen als basisch-essigsaures Salz.

Essigsaures Manganoxydul. Kleine röthliche Tafeln.

Essigsaures Chromoxydul $C_2 H_3 Cr O_4 +$ aq. Kleine röthliche Krystalle, auf Zusatz von essigsaurem Natron zu einer Chromchlorürlösung sich abscheidend; an der Luft oxydiren sie sich so rasch, dass zuweilen Entzündung eintritt. Chromoxydhydrat löst sich mit grüner Farbe in Essigsäure und liefert beim Verdunsten krystallinische Krusten.

Essigsaures Uranoxyd $C_2 H_3 (Ur_2 O_2) O_4 + 2$ aq. u. $+ 3$ aq. Gelbe Krystalle, die aus einer Lösung des Uranoxyds in Essigsäure anschiessen. Mit andern essigsauren Salzen bildet diese Verbindung zahlreiche Doppelsalze, z. B. $2 C_2 H_3 (Ur_2 O_2) O_4, C_2 H_3 (NH_4) O_4 + 6$ aq.; — $2 C_2 H_3 (Ur_2 O_2) O_4, C_2 H_3 K O_4 + 2$ aq.; — $2 C_2 H_3 (Ur_2 O_2) O_4 + C_2 H_3 Ba O_4 + 6$ aq.; — $C_2 H_3 (Ur_2 O_2) O_4, C_2 H_3 Ag O_4 + 2$ aq.; u. s. w.

Essigsaures Kupferoxyd $C_2 H_3 Cu O_4 +$ aq. (Gereinigter Grünspan). Dunkelblaugrüne Säulen, die in 5 Theilen heissem Wasser löslich sind, beim

Kochen mit vielem Wasser ein basisches Salz abscheiden; bei 140° verlieren sie das Krystallwasser, entwickeln zwischen 240°—260° Eisessig und bei 270° weisse Flocken von essigsaurem Kupferoxydul $C_2H_3CuO_4$. Aus einer Lösung dieses Grünspans in Essig scheiden sich blaue Krystalle mit 5 Aeq. aq. ab. —

Der gemeine Grünspan ist ein Gemenge mehrerer basischer Verbindungen der Essigsäure mit Kupferoxyd; er wird im Grossen dargestellt, indem man Kupferplatten mit Weintrestern so aufschichtet, dass die Luft noch Zutritt hat; nach einigen Wochen hat sich eine Grünspanschicht gebildet, die man abkratzt worauf die Platten wieder ebenso behandelt werden.

Zweibasisch essigsaures Kupferoxyd $C_2H_3CuO_4, CuHO_2 + 5\,aq.$ Kleine blaue Blättchen und Nadeln, aus welchen der Grünspan zum grössten Theil besteht. Anderthalb basisches Salz $2\,C_2H_3CuO_4, CuHO_2 + 5\,aq.$ Vorige Verbindung wird mit warmem Wasser ausgezogen und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen; oder man versetzt die kochende Lösung des neutralen Salzes so lange mit Ammoniak, als der entstehende Niederschlag wieder verschwindet; bläuliche Blättchen, deren Lösung beim Kochen noch basischeres Salz absetzt. — Dreibasisches Salz $C_2H_3CuO_4, 2\,CuHO_2$. Die kochende Lösung des neutralen Salzes wird mit Ammoniak versetzt, und längere Zeit auf 60° erwärmt, oder auch mit Kupferoxydhydrat digerirt; kleine bläuliche Krystalle oder grünes Pulver, das von heissem Wasser zersetzt wird. —

Das essigsaure Kupferoxyd bildet mit dem essigsaurem Kalk ein Doppelsalz $C_2H_3CaO_4, C_2H_3CuO_4, CuHO_2 + 3\,aq.$, das sich in blauen Krystallen zuweilen im Grünspan findet, und ein anderes, $C_2H_3CaO_4, C_2H_3CuO_4 + 8\,aq.$, erhält man beim Verdunsten der gemischten Lösung beider Salze.

Essigsaures Kupferoxyd und arsenigsaures Kupferoxyd (Schweinfurter Grün) $C_2H_3CuO_4, 3\,(AsCuO_4)$. In eine kochende wässrige Lösung von arseniger Säure wird ein dünnflüssiger Brei von Grünspan und Wasser geschüttet, einige Zeit gekocht und etwas Essig zugefügt. Grüner, krystallinischer Niederschlag, bei anhaltendem Kochen mit Wasser und bei Behandlung mit Säuren oder Alkalien zersetzt werdend.

Essigsaures Wismuthoxyd scheidet sich in Blättchen beim Vermischen einer Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit essigsaurem Natron ab.

Essigsaures Bleioxyd $C_2H_3PbO_4 + 3\,aq.$ (Bleizucker). Grosse Krystalle, die durch Lösen des Bleioxyds in Essigsäure, oder durch Einwirkung der Essigsäure gleichzeitig mit dem Sauerstoff der Luft auf Blei dargestellt werden. Sie schmecken süss, lösen sich in Wasser und Alkohol, schmelzen bei 75°,5 und verlieren ihr Krystallwasser über 100°; das trockene Salz schmilzt bei 280° und in noch stärkerer Hitze entwickelt es Aceton und verwandelt sich dann in eine feste Masse von anderthalb basischem Salz. Die Lösung wird durch die Kohlensäure der Luft zersetzt; mit Ammoniak versetzt giebt sie keinen Niederschlag in der Kälte, aber beim Kochen scheidet sich Bleioxyd ab.

Die Bleizuckerlösung kann noch Bleioxyd aufnehmen und basische Salze bilden, die in Krystallen erhalten werden können (Bleiessig).

$C_2H_3PbO_4, PbHO_2 + aq.$ Kleine Krystalle, die beim Kochen einer Bleizuckerlösung mit einem Aeq. Bleioxyd sich bilden.

$C_2H_3PbO_4, 2\,PbHO + aq.$ Scheidet sich in Krystallen beim Verdunsten einer mit Ammoniak versetzten Bleizuckerlösung ab; es entsteht auch bei Digestion von Bleioxyd mit Bleizuckerlösung.

$2\,C_2H_3PbO_4, PbO + aq.$ Der Rückstand vom Erhitzen des Bleizuckers bis zum Festwerden desselben schiesst aus wässriger Lösung in Krystallen von dieser Zusammensetzung an.

$C_2H_3PbO, 5\,PbO + aq.$ Bei Digestion der vorigen Verbindungen mit Bleioxyd setzt sich diese Verbindung als krystallinisches Pulver ab, das aus der Lösung in kochendem Wasser in kleinen Nadeln anschiesst.

Essigsaures Quecksilberoxydul $C_2H_3HgO_4$. In Wasser wenig lösliche kleine Blättchen, die sich in gelinder Wärme und beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Quecksilber zersetzen.

Essigsaures Quecksilberoxyd $C_2H_3HgO_4$. Leicht lösliche Krystalle.

Essigsaures Silberoxyd $C_2H_3AgO_4$. Essigsaures Natron giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, der sich in heissem Wasser unter theilweiser Schwärzung löst und beim Erkalten in Nadeln anschiesst.

§. 242. Essigsäure-Methyläther $C_2H_3(CH_3)O_4$. — Er findet sich im rohen Holzgeist und kann durch Destillation eines essigsauren Salzes mit Holzgeist und Schwefelsäure dargestellt werden. — Farblose, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, bei 58° siedend; spec. Gew. des Dampfes ist 2,563.

In Wasser, Alkohol, Holzgeist und Aether ist der Essigsäure-Methyläther löslich, die wässrige Lösung zersetzt sich wenig beim Kochen, Alkalien zerlegen ihn in essigsaures Salz und Holzgeist, concentrirte Schwefelsäure verwandelt ihn in Essigsäure und Methylschwefelsäure.

Durch Einwirkung des Chlors wird zuerst gebildet: $C_3H_4Cl_2O_4$, ein farbloses Liquidum, das bei 148° unter Zersetzung siedet, von Wasser langsam, von Alkalien schnell in Ameisensäure, Essigsäure und Salzsäure zerlegt wird,

$$\underset{\text{Bichloressigsäure-Methyläther}}{C_3H_4Cl_2O_4} + 4HO = \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_4} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_4} + 2HCl.$$

Unter Einfluss des Sonnenlichts wird der Essigsäure-Methyläther durch Chlor zuletzt in den Perchloräther $C_3Cl_6O_4$ verwandelt, der gleiche Eigenschaften mit dem Perchlorameisensäure-Aethyläther besitzt.

§. 243. Chloressigsäure $C_2H_3ClO_4$. — Chlor wirkt auf Essigsäure, die mit etwas Wasser vermischt ist, sehr langsam im Schatten ein; man erhält zuletzt eine farblose, der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit von obiger Zusammensetzung. — Das Kalisalz ist zerfliesslich. Das Silbersalz $C_2H_2AgClO_4$ bildet kleine weisse Schuppen, die am Lichte sehr veränderlich sind.

Trichloressigsäure $C_2HCl_3O_4$ $\left(\begin{matrix}C_2Cl_3O_2\\H\end{matrix}\Big\}O_2\right)$. Sie entsteht bei Einwirkung des Chlors im Sonnenlicht auf Eisessig, bei Oxydation des Trichloraldehyds (§. 226), bei gleichzeitiger Einwirkung des Chlors und Wassers auf Perchlorelayl,

$$\underset{\text{Perchlorelayl}}{C_2Cl_4} + 2Cl + 4HO = 3HCl + \underset{\text{Trichloressigsäure}}{C_2HCl_3O_4};$$

bei Zerlegung des Trichloracetylchlorürs mit Wasser (§. 249) oder der Perchloraethyläther mit Wasser oder Alkalien.

Sie bildet farblose, zerfliessliche Krystalle, die in der Kälte schwach riechen und scharfen Geschmack besitzen, auf der Haut erzeugen sie Blasen; sie schmelzen bei 46°, sieden zwischen 195° und 200°; der Dampf riecht reizend und erstickend und das spec. Gew. desselben ist 5,3. — Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entweicht ein Theil unzersetzt, ein anderer wird in Salzsäure, Kohlenoxyd und Koh-

lensäure zerlegt; mit Ammoniak gekocht bilden sich Chloroform und kohlensaures Ammoniak,

$$C_2 H Cl_3 O_4 = C H Cl_3 + C O_4.$$

Chloroform.

Kaliumamalgam regenerirt Essigsäure.

Die Salze sind löslich in Wasser und zerfallen in höherer Temperatur in Chlormetall, Kohlenoxyd und Chlorkohlenoxyd,

$$C_2 M Cl_3 O_4 = M Cl + C O_2 Cl_2 + C O_2.$$

Trichloressigsaures Ammoniak $C_2 (N H_4) Cl_3 O_4 + 4$ aq. Bei 80° schmelzende, zwischen 110° und 115° sich zersetzende Prismen. Mit Phosphorsäureanhydrid behandelt wird es in Trichloracetonitril verwandelt (§. 194).

Trichloressigsaures Kali $C_2 K Cl_3 O_4$. Seidenglänzende, nicht zerfliessliche Nadeln.

Trichloressigsaurer Baryt und Kalk sind sehr leicht löslich.

Trichloressigsaures Silberoxyd $C_2 Ag Cl_3 O_4$. Kleine schwer lösliche Blättchen, die sich am Lichte leicht verändern, beim Erhitzen verpuffen und Chlorsilber hinterlassen.

Trichloressigsäure-Methyläther $C_2 (C H_3) Cl_3 O_4$. Farbloses, angenehm riechendes Oel, bei Destillation der Trichloressigsäure mit Holzgeist und Schwefelsäure sich bildend.

§. 244. Thiacetsäure $C_2 H_4 O_2 S_2$ $\left(\left.\begin{matrix} C_2 H_3 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} S_2\right)$. Sie entsteht bei Einwirkung des dreifach oder fünffach Schwefelphosphors auf Eisessig,

$$5\left(\left.\begin{matrix} C_2 H_3 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2\right) + 2 P S_5 = 5\left(\left.\begin{matrix} C_2 H_3 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} S_2\right) + 2 P O_5.$$

5 Aeq. Essigsäure — 5 Aeq. Thiacetsäure.

Farblose, in Wasser lösliche, bei 93° siedende Flüssigkeit, die einen eigenthümlichen, an Schwefelwasserstoff und Essigsäure erinnernden Geruch besitzt. Von concentrirter Salpetersäure wird sie mit Explosion zersetzt, mit Phosphorchlorid bildet sie Chloracetyl, Phosphorsulfochlorid und Salzsäure,

$$\left.\begin{matrix} C_2 H_3 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} S_2 + P Cl_5 = \left.\begin{matrix} C_2 H_3 O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + P S_2 Cl_3 + H Cl.$$

Thiacetsäure — Chloracetyl.

Sie löst Kalium und beim Erwärmen Zink unter Wasserstoffentwickelung, fällt Bleizuckerlösung und der Niederschlag krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in seidenglänzenden Nadeln ($C_2 H_3 Pb O_2 S_2$), die sich leicht unter Abscheidung von Schwefelblei zersetzen.

§. 245. Sulfoessigsäure $C_2 H_2 S_2 O_{10}$. Eisessig wird in kleinen Portionen mit $^1/_4$ Schwefelsäureanhydrid vermischt, die Masse mehrere Tage auf 60°—75° erwärmt, mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd gesättigt; das Filtrat setzt Krystalle des Baryt- oder Bleisalzes ab, aus welchen mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff die Sulfoessigsäure abgeschieden werden kann.

Beim Verdunsten im leeren Raum schiesst sie häufig in zerfliesslichen Nadeln mit 3 Aeq. aq. an, die bei 62° schmelzen und bei 160° anfangen sich zu zersetzen.

Die Sulfoessigsäure ist zweibasisch.

Kalisalz $C_2H_2K_2S_2O_{10} + 2$ aq. Kleine, harte Krystalle.

Barytsalz $C_2H_2Ba_2S_2O_{10} + 3$ aq. Krystallinische Krusten, die sich in Wasser schwierig lösen.

Bleisalz $C_2H_2Pb_2S_2O_{10}$. In büschelförmig vereinigten Nadeln, oder in Warzen krystallisirend.

Silbersalz $C_2H_2Ag_2S_2O_{10}$. Kleine, durchsichtige Prismen.

Essigsäureanhydrid $C_4H_6O_6$.

§. 246. Diese Verbindung bildet sich durch doppelte Zersetzung aus gleichen Aeq. Chloracetyl und essigsaurem Natron oder Kali, oder aus einem Aeq. Phosphorchlorür oder Phosphoroxychlorid und 6 Aeq. essigsaurem Natron, oder durch Destillation von einem Aeq. Chlorbenzoyl mit einem Aeq. des essigsauren Salzes.

Das Essigsäureanhydrid ist eine farblose, sehr bewegliche, stark nach Eisessig riechende Flüssigkeit, die bei 137°,5 siedet und deren Dampfdichte 3,47 ist. An feuchter Luft verwandelt es sich in Essigsäure, in Wasser sinkt es anfangs unter und geht allmälig in Essigsäure über; Ammoniak bildet damit Acetamid. — Mit rauchender Schwefelsäure entsteht unter Wärmeentwickelung Kohlensäure und eine gepaarte Säure. Phosphorsuperchlorid führt das Anhydrid in Chloracetyl über. Kalium entwickelt bei gewöhnlicher Temperatur, Zink bei 100° Wasserstoff, es bildet sich eine ätherisch riechende Flüssigkeit und Krystalle werden abgeschieden. — Essigsaures Kali löst sich in der Wärme in dem Anhydrid und beim Erkalten krystallisirt eine Verbindung beider Substanzen, die auch beim Lösen von Kalium im Anhydrid entsteht.

Essigsäureanhydrid mit essigsaurem Kali $2(C_2H_3KO_4), C_4H_6O_6$. Lange, farblose Nadeln, die an der Luft langsamer zerfliessen als essigsaures Kali und sich in Wasser leicht lösen; beim Erhitzen entweicht Essigsäureanhydrid und es bleibt essigsaures Kali.

§. 247. Thiacetsäureanhydrid $C_4H_6O_4S_2 \left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}S_2\right)$. Man erwärmt Essigsäureanhydrid gelinde mit fünffach Schwefelphosphor; es tritt eine lebhafte Reaction ein und farbloses Thiacetsäurenanhydrid destillirt über. Es riecht der Thiacetsäure ähnlich, siedet bei etwa 121°, sinkt in Wasser unter und zersetzt sich allmälig damit in Thiacetsäure und Essigsäure,

$$\underset{\text{Thiacetsäure-anhydrid}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}S_2} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \underset{\text{Thiacetsäure}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}S_2} + \underset{\text{Essigsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2.}$$

Acetylchlorür $C_2H_4ClO_2$.

§. 248. Ein Aeq. Eisessig wird mit einem Aeq. Phosphorchlorid zusammengebracht,

$$\underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_4} + PCl_5 = \underset{\text{Acetylchlorür}}{C_2H_3ClO_2} + PCl_3O_2 + ClH;$$

oder zu 3 Aeq. trocknem essigsaurem Natron 1 Aeq. Phosphoroxydchlorid oder Phosphorchlorür tropfenweise gefügt und das Destillat über etwas essigsaurem Natron rectificirt,

$$\underset{\text{Essigsaures Kali}}{3(C_2H_3KO_4)} + PCl_3O_2 = \underset{\text{Acetylchlorür.}}{3(C_2H_3ClO_2)} + PK_3O_8.$$

Farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, an feuchter Luft rauchend, erstickend und zugleich nach Essigsäure und Salzsäure riechend; die Dämpfe reizen die Augen. Das Acetylchlorür siedet bei 55°, die Dampfdichte ist 2,72.

In Wasser sinkt es zu Boden und zersetzt sich dann in Essigsäure und Salzsäure; mit essigsaurem Natron bildet es Chlorkalium und Essigsäureanhydrid; Ammoniak verwandelt, sich damit in Acetamid und Salmiak.

Zink und Schwefelblei wirken auf das Acetychlorür ein, vielleicht bilden sich Acetyl und Schwefelacetyl.

§. 249. **Trichloracetylchlorür** $C_2 Cl_4 O_2$ $\left(\left.\begin{matrix} C_2 Cl_3 O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)$. Es entsteht beim Erhitzen der Aethyl-Perchloräther:

$$C_4 Cl_{10} O_2 = C_2 Cl_4 O_2 + C_2 Cl_6$$
Perchloräther — Anderthalb Chlorkohlenstoff

$$C_3 Cl_6 O_4 = C_2 Cl_4 O_2 + C Cl_2 O_2$$
Perchlorameisenäther — Chlorkohlenoxyd

$$C_4 Cl_8 O_4 = 2 C_2 Cl_4 O_2$$
Perchloressigäther

$$C_5 Cl_{10} O_6 = C_2 Cl_4 O_2 + C_2 Cl_6 + C O_4$$
Perchlorkohlensäureäther — Anderthalb Chlorkohlenstoff

$$C_6 Cl_{10} O_8 = 2 C_2 Cl_4 O_2 + C Cl_2 O_2 + C O_2.$$
Perchloroxaläther — Chlorkohlenoxyd.

Farblose, rauchende Flüssigkeit, die feuchtes Lackmuspapier röthet, bei 118° siedet und deren Dampfdichte 6,32 ist. — Von Wasser wird sie in Salzsäure und Trichloressigsäure zerlegt; Weingeist erhitzt sich stark damit, beim vorsichtigen Vermischen erhält man Trichloressigsäureäther. Mit trocknem oder flüssigem Ammoniak bildet sie unter Wärmeentwickelung Salmiak und Trichloracetamid. Mit Phosphorwasserstoff entstehen Salzsäure und Trichloracetylphosphür.

Acetylbromür $C_2 H_3 Br O_2$.

§. 249 a. Gleiche Aeq. Eisessig und Phosphorbromid werden langsam vermischt und dann destillirt; durch Destillation mit eingesenktem Thermometer trennt man das bei 81° siedende Acetylbromür von dem bei 195° siedendem Phosphoroxybromid.

Das Acetylbromür ist farblos, wird aber schnell an der Luft gelb; es raucht in feuchter Luft und wird von Wasser leicht zersetzt; es siedet bei 81°.

Acetamid $C_2 H_5 N O_2$.

§. 250. Man lässt Ammoniak mehrere Monate auf Essigäther einwirken, oder bringt Chloracetyl mit kohlensaurem Ammoniak oder Ammoniak, oder Essigsäureanhydrid mit Ammoniak zusammen.

Weisse Krystalle, die bei 78° schmelzen und bei 121° sieden. — Phosphorsäureanhydrid verwandelt es in Acetonitril (§. 194).

§. 251. **Trichloracetamid** $C_2H_2Cl_3NO_2$. Es bildet sich durch Einwirkung des Ammoniaks auf Trichloracetylchlorür oder auf die Perchloräthyläther.

Farblose Blättchen, von süssem Geschmack, leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in kaltem Wasser; sie schmelzen bei 135°, bräunen sich bei 200° und beginnen bei 240° zu sieden. Mit Kali gekocht entwickeln sie Ammoniak; die Lösung in Ammoniak liefert beim Verdunsten Krystalle von trichloressigsaurem Ammoniak. Phosphorsäureanhydrid verwandelt sie in Trichloracetonitril.

Unterwirft man das befeuchtete Trichloracetamid der Einwirkung des Chlors, so bilden sich Krystalle von der Zusammensetzung $C_2HCl_4NO_2\left(N\left\{\begin{matrix}C_2Cl_3O_2\\Cl\\H\end{matrix}\right.?\right)$ die beim Erhitzen schmelzen, sich zum Theil unzersetzt destilliren lassen, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, in Kali und Ammoniak sich in der Kälte lösen und damit krystallisirende Verbindungen eingehen, beim Kochen mit Kali in Ammoniak, Kohlensäure und Salzsäure zerlegt werden.

§. 252. **Trichloracetylphosphür** $C_2H_2Cl_3PO_2\left(P\left\{\begin{matrix}C_2Cl_3O_2\\H\\H\end{matrix}\right.\right)$. Es entsteht bei Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf Trichloracetylchlorür oder auf Perchlorameisensäure-Aethyläther. Kleine weisse Blättchen, etwas lauchartig riechend, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether wenig löslich.

Aethylgruppe.

§. 253. In den Verbindungen dieser Gruppe ist das Radical Aethyl C_2H_5 enthalten. Die wichtigsten Glieder dieser Gruppe sind:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$;	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}$;	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Zn\end{matrix}\right\}$;	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$.
Typus	Aethylwasserstoff	Zinkäthyl	Aethyl.

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$;	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$;	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2$;	$\left.\begin{matrix}S^{*)}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2$;	$\left.\begin{matrix}S^{*)}\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$.
Typus	Weingeist	Aether	Zusammengesetzte Aethyläther einbasisch. Säuren	Zusammenges. Aethyläther zweibas. Säuren

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2$;	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2$;	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2$.
Typus	Aethylsulfhydrat	Schwefeläthyl.

*) S bedeutet ein Säureradical.

$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\};$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\};$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}\right\};$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ \end{matrix}\right\};$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cy\end{matrix}\right\}$
Typus	Chloräthyl	Bromäthyl	Jodäthyl	Cyanäthyl.

$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.;$	$N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right.;$	$N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right.;$	$N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.;$	$Sb\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.;$	$Bi\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$
Typus	Aethylamin	Biäthylamin	Triäthylamin	Antimonäthyl	Wismuthäthyl.

$\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2;$	$\left.\begin{matrix}N(C_2H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}O_2;$ —
Typus	Tetraäthylammoniumoxydhydrat.

Elayl (Oelbildendes Gas) C_2H_4.

§. 254. Es bildet sich bei trockener Destillation vieler organischer Substanzen: der Harze, Fette, Steinkohlen u. s. w.; beim Erhitzen des Weingeistes mit überschüssiger Schwefelsäure oder Borsäure,

$$\underset{\text{Weingeist}}{C_2H_6O_2} = \underset{\text{Elayl.}}{C_2H_4} + 2HO.$$

Das Elayl ist ein wichtiger Bestandtheil des Leuchtgases.

Man mischt 1 Vol. Weingeist mit 3 Vol. Schwefelsäure und so viel Sand, dass ein dicker Brei entsteht, den man in einem Kolben mit Gasleitungsrohr erhitzt; um schweflige Säure, Kohlensäure u. s. w. zu entfernen, leitet man das Gas durch Kalilauge.

Das Elayl ist ein farbloses und geschmackloses Gas von schwach ätherischem Geruch; das spec. Gew. ist 0,978. Durch starken Druck kann es bei — 110° flüssig erhalten werden. Wasser absorbirt bei 0° 0,206, bei 20° 0,140 Vol.; von concentrirter Schwefelsäure, Weingeist und Aether wird es in geringer Menge aufgenommen. Es brennt mit hellleuchtender Flamme und ein Gemenge mit Sauerstoff detonirt mit grosser Heftigkeit. In Rothglühhitze zerlegt es sich in Kohle und Methylwasserstoff,

$$\underset{\text{Elayl}}{C_2H_4} = C + \underset{\text{Methylwasserstoff.}}{CH_4}.$$

Das Elayl wird von Schwefelsäureanhydrid absorbirt unter Bildung von Aethionsäure; bei Destillation einer mit Wasser verdünnten Lösung von Elayl in Schwefelsäure geht Weingeist über.

Mit Chlor, Brom und Jod geht es Verbindungen ein; ein Vol. Elayl mit zwei Vol. Chlor gemengt brennt nach dem Anzünden mit rother Flamme unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Salzsäure.

§. 255. Mit dem Chlor bildet das Elayl zwei Reihen von Verbindungen, die der einen Reihe sind Substitutionsproducte des Elayls, die der andern Verbindungen dieser Substitutionsproducte mit 2 Aeq. Chlor.

I.			II.		
$C_2 H_4, Cl_2$	=	Elaylchlorür.			
$C_2 H_3 Cl, Cl_2$	=	Chlorelaylchlorür.	$C_2 H_3 Cl$	=	Chlorelayl.
$C_2 H_2 Cl_2, Cl_2$	=	Bichlorelaylchlorür.	$C_2 H_2 Cl_2$	=	Bichlorelayl.
$C_2 HCl_3, Cl_2$	=	Trichlorelaylchlorür.	$C_2 HCl_3$	=	Trichlorelayl.
$C_2 Cl_4, Cl_2$	=	Perchlorelaylchlorür.	$C_2 Cl_4$	=	Perchlorelayl.

Die Verbindungen der ersten Reihe gehen durch Behandlung mit weingeistigem Kali in Verbindungen der zweiten Reihe über und die der zweiten Reihe durch Behandlung mit Chlor in die der ersten Reihe.

I. a. Elaylchlorür (Oel der holländischen Chemiker) $C_2H_4Cl_2$. Gleiche Vol. Elayl und Chlor (in feuchtem Zustande) condensiren sich zu Elaylchlorür; es entsteht auch beim Einleiten des Gases in Chromoxychlorid oder Antimonchlorid.

Man leitet Elaylgas in eine gelinde erwärmte Chlormischung aus Braunstein, Kochsalz und verdünnter Schwefelsäure bestehend, destillirt darauf das gebildete Elaylchlorür ab, schüttelt es mit Schwefelsäure, bis keine Schwärzung mehr eintritt und rectificirt aus dem Wasserbade.

Farbloses, süsslich schmeckendes und eigenthümlich ätherisch riechendes Liquidum, bei 82°,5 siedend; die Dampfdichte ist 3,44. In Wasser ist es unlöslich, in Weingeist und Aether löslich. Es brennt mit grüner Flamme; in Rothglühhitze wird es in Kohle, Salzsäure und einen Kohlenwasserstoff zerlegt. Schwefelsäure ist selbst beim Erwärmen ohne Einwirkung darauf; Ammoniakgas wirkt nicht auf das flüssige Elaylchlorür, aber mit dem Dampf desselben entstehen Salmiak und ein brennbares Gas. Wässriges Kali ist fast ohne Einwirkung, weingeistiges Kali zerlegt es in Chlorkalium und Chlorelayl,

$$\underset{\text{Elaylchlorür}}{C_2 H_4 Cl_2} = H Cl + \underset{\text{Chlorelayl.}}{C_2 H_3 Cl.}$$

Weingeistiges Schwefelkalium bildet schwefelhaltige Producte. Wässriges Ammoniak zerlegt es bei 150° in Salmiak und eine nicht flüchtige Base. Chlor führt das Elaylchlorür, besonders bei Einwirkung von Wärme und Licht in die folgenden Glieder dieser Reihe über.

b. Chlorelaylchlorür $C_2 H_3 Cl, Cl_2$. — Chlorelayl wird mit Chlor im Sonnenlichte zusammengebracht, oder in Antimonchlorid geleitet. — Diese Verbindung gleicht dem Elaylchlorür; sie siedet bei 115°, die Dampfdichte ist 4,67. Weingeistiges Kali zerlegt sie in Chlorkalium und Bichlorelayl,

$$\underset{\text{Chlorelaylchlorür}}{C_2 H_3 Cl, Cl_2} = HCl + \underset{\text{Bichlorelayl.}}{C_2 H_2 Cl_2.}$$

c. Bichlorelaylchlorür $C_2 H_2 Cl_2, Cl_2$. Es bildet sich bei Einwirkung des Chlors auf die vorigen Verbindungen. — Das Bichlorelaylchlorür ist eine bei 135° siedende Flüssigkeit, deren Dampfdichte 5,79 ist, und deren Geruch dem der vorhergehenden Verbindung gleicht. Weingeistiges Kali zerlegt es in Chlorkalium und Trichlorelayl,

$$\underset{\text{Bichlorelaylchlorür}}{C_2 H_2 Cl_2, Cl_2} = HCl + \underset{\text{Trichlorelayl.}}{H_2 HCl_3.}$$

d. Trichlorelaylchlorür C_2HCl_3, Cl_2. — Entsteht bei Einwirkung des Chlors auf vorige Verbindungen. Es ist eine bei 153°,8 siedende Flüssigkeit, deren Dampfdichte 7,087 ist. Weingeistiges Kali zerlegt es in Chlorkalium und Perchlorelayl,

$$\underset{\text{Trichlorelaylchlorür}}{C_2HCl_3, Cl_2} = HCl + \underset{\text{Perchlorelayl.}}{C_2Cl_4}$$

e. Perchlorelaylchlorür (Perchloräthylchlorür, Anderthalbchlorkohlenstoff) $C_2Cl_4, Cl_2 = C_2Cl_6$. Letztes Product der Einwirkung des Chlors auf Elaylchlorür. Ausserdem bildet es sich aus dem Perchlormethylchlorür (§. 189) in der Rothglühhitze; aus vielen Perchloräthyläthern bei trockener Destillation; bei Einwirkung des Chlors auf Chloräthyl, auf Aether u. s. w.

Chloräthyl — durch Erhitzen eines Gemisches von Kochsalz, Weingeist und Schwefelsäure erhalten — leitet man zugleich mit überschüssigem Chlorgas in einen Ballon, welcher dem Sonnenlichte ausgesetzt ist; oder man leitet durch siedendes Elaylchlorür anhaltend Chlorgas.

Wasserhelle, leicht pulverisirbare Krystalle, fast ohne Geschmack und campherartig rauchend, schon bei gewöhnlicher Temperatur sich verflüchtigend, bei 160° schmelzend und bei 182° siedend; die Dampfdichte ist 8,157. Sie brennen in einer Weingeistflamme. In Wasser sind sie unlöslich, in Alkohol, Aether, den fetten und flüchtigen Oelen löslich. — In der Rothglühhitze zersetzt sich das Perchlorelaylchlorür in Perchlorelayl und Chlor,

$$\underset{\text{Perchlorelaylchlorür}}{C_2Cl_4, Cl_2} = \underset{\text{Perchlorelayl.}}{C_2Cl_4} + Cl_2.$$

Mit Phosphor, Jod oder Schwefel erwärmt entsteht Perchlorelayl und eine Chlorverbindung dieser Substanzen; Metalle in dem Dampfe des Perchlorelaylchlorür erhitzt gehen unter Abscheidung von Kohle in Chlorverbindungen über; Baryt, Strontian und Kalk werden bei gleicher Behandlung unter Feuererscheinung in kohlensaure Salze und Chlorverbindungen übergeführt, während sich Kohle abscheidet; Zinnoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd und Bleisuperoxyd verwandeln sich in Chlormetalle unter Bildung von Kohlensäure. Wässriges und weingeistiges Kali können mit Perchlorelaylchlorür ohne Veränderung destillirt werden, eine weingeistige Lösung von Kaliumsulfhydrat entwickelt beim gelinden Erwärmen damit Schwefelwasserstoff, Chlorkalium wird gefällt und in der Lösung sind Perchlorelayl und andere Producte enthalten.

Ammoniak, Schwefelsäure und Salpetersäure sind ohne Einwirkung auf Perchlorelaylchlorür.

II. a. Chlorelayl C_2H_3Cl. — Weingeistige Kalilösung lässt man einige Tage mit dem Elaylchlorür in Berührung und destillirt dann aus dem Wasserbade, indem das entweichende Gas durch Schwefelsäure, Kali, Chlorcalcium und einen auf — 13° abgekühlten Ballon geleitet und endlich in einer auf — 22° abgekühlten Vorlage condensirt wird.

Bei — 15° bis — 18° siedende Flüssigkeit, dessen Dampf lauchartig riecht, sich schwierig entzünden lässt und ein spec. Gewicht von

2,166 besitzt. Von Chlor und Antimonchlorid wird es in Chlorelaylchlorür verwandelt. Das flüssige Chlorelayl löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

b. Bichlorelayl $C_2 H_2 Cl_2$. — Darstellung I. b. Zwischen 35° und 40° siedende, der vorigen Verbindung ähnlich riechende Flüssigkeit, deren Dampfdichte 3,321 ist. Beim Aufbewahren in einem zugeschmolzenem Rohr zersetzt es sich unter Abscheidung einer weissen, nicht krystallinischen Masse. Chlor führt es in Perchlorelaylchlorür über.

c. Trichlorelayl $C_2 H Cl_3$. — Darstellung I. c. Es ist ein Oel, das bei der Destillation Salzsäure entwickelt.

d. Perchlorelayl $C_2 Cl_4$. — Trichlorelaylchlorür wird mit weingeistigem Kali, Perchlorelaylchlorür mit weingeistigem Kalisulfhydrat behandelt; oder Perohlorelaylchlorür oder Perchlormethylchlorür (§. 189) werden durch ein rothglühendes Rohr geleitet.

Leichtflüssiges Liquidum, bei — 18° nicht fest werdend, bei 122° siedend, dessen Dampfdichte 5,82 ist; es ist unlöslich in Wasser, den Säuren und wässrigen Alkalien, löslich in Alkohol, Aether, den fetten und flüchtigen Oelen.

Mit rothglühendem Baryt entstehen Chlorbarium Kohlensäure und Kohle. Trockenes Chlor führt es im Sonnenlicht in Perchlorelaylchlorür, Brom in Perchlorelaylbromür ($C_2 Cl_4, Br_2$) über; unter Wasser in einer Chloratmosphäre verwandelt es sich in Trichloressigsäure und Salzsäure (§. 243).

§. 256. Die Dämpfe des Perchlorelayls oder Chloroforms (§. 188) liefern in der Rothglühhitze einen in Nadeln krystallisirenden Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_2$,

$$\underset{\text{Perchlor-elayl.}}{C_2 Cl_4} = C_2 Cl_2 + Cl_2.$$

Er schmilzt in höherer Temperatur, siedet zwischen 175° und 200°, ist ohne Geschmack, riecht in der Wärme schwach nach Wallrath, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Terpentinöl; in eine Flamme gehalten brennt er; von Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Kalilauge wird er weder gelöst noch zersetzt und Chlor ist selbst im Sonnenlichte ohne Einwirkung darauf.

§. 257. Das Brom bildet mit dem Elayl ähnliche Producte wie das Chlor, von welchen jedoch nur einige näher untersucht sind.

I.		II.	
$C_2 H_4, Br_2$	= Elaylchlorür.		
$C_2 H_3 Br, Br_2$	= Bromelaylbromür.	$C_2 H_3 Br$	= Bromelayl.
$C_2 H_2 Br_2, Br_2$	= Bibromelaylbromür.	$C_2 H_2 Br_2$	= Bibromelayl.
$C_2 H Br_3, Br_2$	= Tribromelaylbromür.	$C_2 H Br_3$	= Tribromelayl.
$C_2 Cl_4, Br_2$	= Perchlorelaylbromür.	$C_2 Br_4$	= Perbromelayl.

I. a. Elaylbromür $C_2 H_4, Br_2$. — Beim Eintropfen von Brom in Elaylgas scheidet sich diese Verbindung ab, die durch Destillation über Schwefelsäure und Baryt gereinigt wird. —

Farbloses, leicht bewegliches Liquidum, von süssem Geschmack und angenehm ätherischem Geruch, bei — 12° bis — 15° krystallisirend und bei 129°,5 siedend; die Dampfdichte ist 6,485. In Wasser ist es unlöslich, in Weingeist und Aether löslich. Vom Chlor wird es im Sonnenlichte angegriffen; weingeistiges Kali zerlegt es in Bromelayl und Bromkalium,

$$\underset{\text{Elaylbromür}}{C_2 H_4, Br_2} = \underset{\text{Bromelayl.}}{C_2 H_3 Br} + H Br.$$

b. Perchlorelaylbromür $C_2 Cl_4, Br_2$. — (§. 255. II. d.) Dem Perchlorelaylchlorür isomorphe Krystalle, die durch Wärme oder weingeistiges Kaliumsulfhydrat in Brom (oder Bromkalium) und Perchlorelayl zerlegt werden.

II. a. Bromelayl $C_2 H_3 Br$. — Elaylbromür wird mit weingeistigem Kali erwärmt und das gasförmige Bromelayl nach dem Waschen mit Wasser und Trockenen über Chlorcalcium in einem mit Eis und Kochsalz gekühltem Gefässe condensirt. —

Es ist eine farblose, lauchartig riechende und schon bei gewöhnlicher Temperatur siedende Flüssigkeit, deren Dampf 3,691 spec. Gew. besitzt. Chlor verwandelt es in ein öliges Liquidum, Brom bildet damit im Sonnenlichte eine an Brom reichere Flüssigkeit.

b. Perbromelayl (Bromkohlenstoff) $C_2 Br_4$. — Es entsteht bei Einwirkung des Alkohols auf Weingeist oder Aether. — Man destillirt Brom mit absolutem Alkohol, schüttelt die untere röthliche Schicht des Destillats mit Kali und lässt stehen; nach einigen Tagen scheidet sich das Perbromelayl ab.

Farblose, fettig anzufühlende und aromatisch riechende Blättchen, ähnlich dem Camphor, bei 50° schmelzend und bei 100° sublimirend; in Wasser sind sie kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich. In eine Weingeistflamme gehalten brennt das Perbromelayl; Chlor wirkt auf die geschmolzene Verbindung ein, wobei Chlorbrom entsteht; mit Quecksilberoxyd, Eisenoxyd, Zinkoxyd und Kupferoxyd bilden sich in höherer Temperatur Bromüre und Kohlensäure; der Dampf mit glühendem Eisen, Zink und Kupfer zusammengebracht bildet unter Abscheidung von Kohle Bromüre; Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure wirken nicht darauf ein.

§. 258. Elayljodür $C_2 H_4, J_2$. Jod vereinigt sich im Sonnenlichte mit dem Elayl; Jodäthyl liefert diese Verbindung bei der Zersetzung durch Hitze,

$$\underset{\text{Jodäthyl}}{2\, C_2 H_5 J} = \underset{\text{Elayljodür}}{C_2 H_4, J_2} + \underset{\text{Elayl.}}{C_2 H_4} + 2\, H.$$

Farblose, biegsame Krystalle, süsslich schmeckend und penetrant ätherisch riechend; sie schmelzen bei 73°, zersetzen sich beim Aufbewahren allmälig, bei 85° sogleich in Jod und Elayl; in einer Atmosphäre von Elaylgas können sie sublimirt werden. In Wasser sind sie

unlöslich, in Weingeist löslich. In einer Weingeistflamme brennen sie. Schwefelsäure zerlegt sie zwischen 150° und 200°, Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur; wässriges Kali zersetzt nur einen kleinen Theil in der Wärme in Jod und Elayl, weingeistiges Kali dagegen in Jod und Elayl oder Jodelayl und Jodwasserstoffsäure; Chlor und Brom bilden Elaylchlorür und Chlorjod oder Elaylbromür und Bromjod.

Die weingeistige Lösung mit Cyanquecksilber versetzt bildet weisse Nadeln $C_2H_4J_2, CyHg$, die über 80° in Jodquecksilber, Jodcyan und Elayl zerfallen.

Jodelayl C_2H_3J. — Es ist eine stark lauchartig riechende, farblose Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist, bei 56° siedet, von Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure in der Kälte nicht angegriffen, von rauchender Salpetersäure zersetzt wird.

§. 259. Elaylsulfür $C_2H_4S_2$. — Eine weingeistige Lösung von Schwefelkalium mit Elaylchlorür bei Luftabschluss stehen gelassen färbt sich roth und nach Entfernung des Weingeistes durch Destillation bleibt ein zerfliessliches Salz ($C_2H_4S_2, 2KS$?); lässt man dagegen die Mischung bei Luftzutritt stehen, so scheidet sich ein weisses, amorphes Pulver ab, das sich in Wasser nicht, in Weingeist wenig löst und das Elaylsulfür ist.

Eine weingeistige Lösung von Kaliumsulfhydrat mit Elaylchlorür vermischt scheidet viel Chlorkalium ab; die davon abgegossene Flüssigkeit besitzt einen widrigen Geruch und enthält vielleicht $C_2H_4S_2, 2HS$, denn mit Bleilösung entsteht ein gelber Niederschlag $C_2H_4S_2, 2PbS$. (Auch mit Eisenoxydsalzen, Kupferoxydsalzen, Sublimat, Silberlösung, Goldchlorid und Platinchlorid entstehen Niederschläge.) Die weingeistige Lösung des zweifach Schwefelkaliums mit Elaylchlorür vermischt scheidet nach einiger Zeit ein weisses Pulver ab von der Zusammensetzung $C_2H_4S_4$.

§. 260. Aethionsäureanhydrid (Carbylsulfat) $C_2H_4S_4O_{12}$. — Elayl und Schwefelsäureanhydrid werden zusammengeleitet, oder man lässt Schwefelsäureanhydrid langsam die Dämpfe des absoluten Alkohols absorbiren. Bei 80° schmelzende, an der Luft zerfliessende Krystalle, die sich in Wasser und Alkohol unter Wärmeentwickelung lösen und Aethionsäure bilden.

Aethionsäure $C_2H_6S_4O_{14}$. Aus dem Barytsalz kann sie mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden, die wässrige Lösung aber nicht ohne Zersetzung in Isäthionsäure und Schwefelsäure verdunstet werden,

$$\underset{\text{Aethionsäure}}{C_2H_6S_4O_{14}} + 2HO = \underset{\text{Isäthionsäure}}{C_2H_6S_2O_8} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{S_2H_2O_8}$$

Die Aethionsäure ist zweibasisch. Die Salze sind löslich in Wasser und in der Regel unlöslich in Alkohol. Bei trockner Destillation entwickeln sie empyreumatische Producte und Schwefelsäure.

Das Ammoniaksalz krystallisirt leicht.

Das Kalisalz $C_2H_4K_2S_4O_{14}$ + aq. und Natronsalz $C_2H_4Na_2S_4O_{14}$ + 2 aq. erhält man in Krystallen, die das Krystallwasser erst in einer Temperatur verlieren, bei welcher Zersetzung eintritt.

Das Barytsalz $C_2H_4Ba_2S_4O_{14}$ + aq. ist in 10 Thln. Wasser und kaum in Weingeist löslich; die concentrirte wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen, die verdünnte nicht.

Das Kalksalz und Bleisalz krystallisiren nicht, das Kupfersalz schwierig.

§. 261. **Isäthionsäure** $C_2 H_6 S_2 O_8$. — Sie entsteht beim Kochen der vorigen Säure. —

In mit Eis abgekühltem wasserfreien Alkohol oder Aether leitet man Schwefelsäureanhydrid, vermischt die ölige Masse mit Wasser, kocht einige Zeit und sättigt mit kohlensaurem Baryt. Das Filtrat liefert beim Verdunsten Krystalle des isäthionsauren Baryts, aus dem mit Schwefelsäure die Isäthionsäure abgeschieden wird.

Syrupartige Flüssigkeit, die sich erst über 150° zersetzt. Die isäthionsauren Salze, $C_2 H_5 MS_2 O_8$ $\left(\begin{matrix} C_2H_5S_2O_6 \\ M \end{matrix}\Big\} O_2\right)$, sind krystallisirbar, zersetzen sich in der Regel erst über 200° und entwickeln beim Schmelzen mit Kalihydrat Wasserstoff, während ein Gemenge von kohlensaurem, oxalsaurem, schwefelsaurem und schwefligsaurem Salze zurückbleibt.

Isäthionsaures Ammoniak $C_2 H_5 (N H_4) S_2 O_8$. — Octaëder, die bei 130° schmelzen, bei 200° nichts am Gewichte verlieren und bei 220° unter Wasserverlust in Taurin übergehen.

Isäthionsaures Kali $C_2 H_5 K S_2 O_8$. Zwischen 300° und 350° schmelzende Prismen.

Isäthionsaurer Baryt $C_2 H_5 Ba S_2 O_8$. Durchsichtige Tafeln, die bei 320° schmelzen und erst in höherer Temperatur zersetzt werden.

Isäthionsaures Kupferoxyd $C_2 H_5 Cu S_2 O_8 + 2$ aq. Grüne Prismen.

§. 262. **Taurin, Amid der Isäthionsäure** $C_2 H_7 NS_2 O_6$

$$\left(N\begin{cases} C_2H_5S_2O_6 \\ H \\ H \end{cases}\right).$$

Isomer mit dem schwefligsauren Aldehydammoniak.

Es lässt sich aus einer Gallensäure, der Taurocholsäure, durch Kochen mit Säuren oder Alkalien und durch Erhitzen des isäthionsauren Ammoniaks darstellen (§. 261).

Galle wird mit Salzsäure gekocht, das Filtrat verdunstet, vom ausgeschiedenen Kochsalz filtrirt und mit Weingeist vermischt; das Taurin scheidet sich nach einiger Zeit aus. — Oder man fällt gefaulte Galle mit Essigsäure, verdunstet das Filtrat und behandelt den Rückstand mit starkem Weingeist, der das Taurin ungelöst lässt. — Isäthionsaures Ammoniak wird so lange auf 220° erhitzt, bis es 10 — 12 pCt. am Gewicht verloren hat; den Rückstand krystallisirt man aus Wasser um,

$$\underset{\text{Isäthionsaures Ammoniak}}{C_2 H_9 N S_2 O_8} - 2 H O = \underset{\text{Taurin.}}{C_2 H_7 N S_2 O_6}$$

Grosse durchsichtige Krystalle, löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol und ohne Reaction auf Pflanzenfarben; sie schmelzen bei 240°, zersetzen sich in höherer Temperatur, wobei ein empyreumatisches Oel und eine saure Flüssigkeit übergeht. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen das Taurin; Salpetersäure und Königswasser zersetzen es selbst in Siedhitze nicht, auch trocknes Chlor ist ohne Einwirkung. Mit kaustischem Kali eingedampft entweicht aller Stickstoff als Ammoniak und der ungefärbte Rückstand enthält essigsaures und schwefligsaures Kali. — Die wässrige Lösung wird nicht durch Metallsalze gefällt.

Aethylwasserstoff C_2H_6.

§. 263. Er entsteht bei Einwirkung des Zinks auf Jodäthyl, wenn Wasser zugegen ist,

$$2(C_2H_5J) + 4Zn + 2HO = 2(C_2H_6) + 2(ZnO, ZnJ);$$

Jodäthyl — Aethylwasserstoff — Basisches Jodzink.

bei Zerlegung des Zinkäthyls durch Wasser,

$$C_2H_5Zn + 2HO = C_2H_6 + ZnHO_2;$$

Zinkäthyl — Aethylwasserstoff — Zinkoxydhydrat;

bei Zersetzung des Cyanäthyls durch Kalium.

Gleiche Theile Wasser und Jodäthyl erhitzt man mit Zinkfeile in einem zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden auf 180°, öffnet dann die Spitze des Rohrs unter Wasser und sammelt den entweichenden gasförmigen Aethylwasserstoff unter einer Glocke auf.

Farbloses und geruchloses Gas, bei — 18° nicht flüssig werdend, von 1,075 spec. Gew.; in Wasser ist es unlöslich, Alkokol absorbirt 1,13 Vol. Concentrirte Schwefelsäure, Schwefel und Jod sind ohne Einwirkung auf den Aethylwasserstoff; im zerstreuten Lichte vereinigt er sich mit einem gleichen Vol. Chlor zu Chloräthylwasserstoff und Salzsäure,

$$C_2H_6 + Cl_2 = C_2H_5Cl + HCl;$$

Aethylwasserstoff. — Chloräthylwasserstoff;

im Sonnenlichte bildet er mit überschüssigem Chlor Krystalle (von Perchlorelaylchlorür?) Von Antimonchlorid wird er nicht absorbirt.

Der Chloräthylwasserstoff C_2H_5Cl ist ein bei — 18° sich nicht condensirendes Gas, das mit grüner Flamme brennt; Wasser absorbirt von dieser Verbindung die doppelte Menge als von dem damit isomeren Aethylchlorür.

Zinkäthyl C_2H_5Zn.

§. 264. Es bildet sich aus Zink und Jodäthyl in höherer Temperatur. — Farblose penetrant riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser in Aethylwasserstoff und Zinkoxydhydrat umsetzt, sich mit Chlor, Brom, Jod und Sauerstoff direct vereinigt; tritt der Sauerstoff langsam zum Zinkäthyl, so entsteht eine weisse, amorphe Masse, in grösserer Menge der Luft ausgesetzt kann es sich entzünden.

Aethyl C_4H_{10}.

§. 265. Zink wird mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt,

$$2C_2H_5J + 2Zn = 2ZnJ + C_4H_{10}.$$

Jodäthyl — Aethyl.

Beim Oeffnen des Rohrs entweichen zuerst Elayl und Aethylwasserstoff (Producte einer secundären Zersetzung $C_4H_{10} = C_2H_4 + C_2H_6$), und zuletzt reines Aethyl.

Schwach ätherisch riechendes Gas von 2,00394 spec. Gew., bei — 18° sich nicht condensirend, aber unter einem Druck von 2¼ Atmo-

sphären schon bei + 3° flüssig werdend; es brennt mit heller Flamme; Wasser absorbirt bei 0° 0,031, bei 20° 0,020 Vol. Aethyl; Alkohol nimmt bei + 14° 18 Vol. auf; diese Lösung wird auf Zusatz von Wasser milchig und das Gas entweicht wieder.

Rauchende Schwefelsäure, Salpetersäure und Chromsäure verändern das Aethyl nicht; Jod verbindet sich nicht damit; Schwefel scheidet in hoher Temperatur Kohle daraus ab und bildet Schwefelwasserstoff; von Antimonchlorid wird es nicht absorbirt, Chlor wirkt nicht im Dunkeln, sondern nur im Lichte darauf ein und Brom nur im Sonnenlichte; mit Sauerstoff gemengt wird es bei gewöhnlicher Temperatur von Platinschwammun verändert gelassen, etwas erwärmt geräth dieser ins Glühen und es bilden sich Kohle, Wasser und ein Gas.

Aethylalkohol, Weingeist, $\mathrm{C}_2\,\mathrm{H}_6\,\mathrm{O}_2$.

§. 266. Gegohrne, weingeistige Getränke waren schon den Alten bekannt, aber erst nach Entdeckung vollkommener Destillirapparate bemerkte man, dass das Destillat des Weines brennbar sei und im dreizehnten Jahrhundert findet man zuerst den Alkohol als Arzneimittel in Anwendung.

Der Weingeist bildet sich durch Gährung aus dem Traubenzucker,

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{\mathrm{C}_6\,\mathrm{H}_{12}\,\mathrm{O}_{12}} = 2\,\mathrm{C}\,\mathrm{O}_4 + \underset{\text{Weingeist}}{2\,\mathrm{C}_2\,\mathrm{H}_6\,\mathrm{O}_2};$$

und bei Destillation einer mit Wasser vermischten Lösung des Elayls in concentrirter Schwefelsäure.

Durch Destillation wird aus der gegohrnen Zuckerlösung ein wässriger Weingeist gewonnen, der durch wiederholte Destillationen, indem nur das zuerst Uebergehende gesammelt wird, von einem Theil des Wassers, von den letzten 8 bis 10 pCt. desselben aber nur durch Destillation über wasserentziehenden Substanzen befreit werden kann. Man wendet zur Entwässerung gebrannten Kalk, Chlorcalcium, kohlensaures Kali u. s. w. an und prüft das Destillat mit entwässertem Kupfervitriol; färbt sich dieser blau, so ist der Alkohol noch nicht wasserfrei. — Wird wässriger Weingeist in einer thierischen Blase eingeschlossen, so verdunstet durch dieselbe nur Wasser und der Weingeist wird immer concentrirter.

Der absolute (wasserfreie) Weingeist ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die angenehm riecht, brennend schmeckt und berauschend wirkt, ein spec. Gew. von 0,792 bei 20° besitzt, bei 78,°4 siedet und deren Dampfdichte 1,6133 ist; sie lässt sich leicht entzünden und brennt mit blasser Flamme. Durch die stärkste Kälte, welche man künstlich hervorbringen kann, wird er dickflüssig aber nicht fest. Der Weingeist zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, mischt sich mit Wasser unter Wärmeentwickelung und Contraction; diese ist am stärksten, wenn 49,8 Vol. Wasser mit 53,7 Vol. Alkohol vermischt werden, die 103,5 Vol. contrahiren sich zu 100 Vol. Er löst Harze, zusammengesetzte Aether, flüchtige Oele, Fette, Alkaloide, einige organische Säuren; ferner Jod, Brom, geringe Mengen Schwefel und Phosphor, mehrere Gase, viele Salze, aber nicht die kohlensauren und schwefelsauren Salze.

In der Rothglühhitze wird er zerlegt in Kohle, Kohlenwasserstoffe, Aldehyd, Naphtalin, Benzin, Phenylalkohol und andre Producte.

Mit concentrirter Schwefelsäure mischt er sich unter Wärmeentwickelung und Bildung von Aethylschwefelsäure; beim Erhitzen entwickelt die Mischung Aether oder Elayl. Schwefelsäureanhydrid bildet Aethionsäureanhydrid. Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure bilden Chlor-, Brom- und Jodäthyl. Mit vielen organischen Säuren bildet er zusammengesetzte Aether. Salpetersäure verwandelt den Weingeist in Salpetrigsäure-Aether oder Essigsäure, Oxalsäure u. s. w.

Chromsäure entzündet den Alkohol; mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure oder Braunstein und verdünnter Schwefelsäure bilden sich Aldehyd, Essigsäure, Essigäther u. s. w.

Chlor wirkt substituirend auf den Alkohol und verwandelt ihn zuletzt in Chloral; Brom wirkt ähnlich; Jod löst sich mit brauner Farbe und beim Erwärmen bilden sich Jodwasserstoffsäure und Jodäthyl.

Der reine Weingeist verändert sich nicht an der Luft; in Berührung mit stickstoffhaltigen Körpern oder Platin nimmt er Sauerstoff auf und geht in Acetal, Aldehyd, Essigsäure und Ameisensäure über.

Kalihydrat und Natronhydrat lösen sich im Weingeist, die Lösung bräunt sich an der Luft und enthält dann Essigsäure und einen braunen harzigen Körper. Mit Natronkalk erhitzt zerfällt er in Essigsäure und Wasserstoff,

$$\underset{\text{Weingeist.}}{C_2H_6O_2} + NaHO_2 = \underset{\text{Essigsaures Natron.}}{C_2H_3NaO_4} + 4H.$$

Alkohol über stark erhitzten Baryt geleitet bildet kohlensauren Baryt, Elayl, Methylwasserstoff und Wasserstoff.

Kalium und Natrium entwickeln Wasserstoff und es entsteht Kalium- oder Natriumalkoholat.

Noch viele andre Stoffe wirken in der Kälte oder beim Erwärmen auf den Weingeist ein:

Phosphorsäure erzeugt in der Kälte Aethylphosphorsäure, und liefert in der Wärme Aether oder Elayl.

Arsensäure wirkt der Phosphorsäure ähnlich.

Geschmolzene Borsäure entwickelt beim Erwärmen Elayl.

Fluorborgas wird absorbirt und in der Hitze entweicht Aether; ebenso verhält sich Fluorkieselgas.

Platinchlorid entwickelt beim Erwärmen Aldehyd, Chloräthyl und Salzsäure; Antimonchlorid liefert Chloräthyl und Salzsäure; Eisenchlorid und Zinnchlorid liefern Salzsäure, Chloräthyl und Aether; Eisenchlorür und Zinnchlorür bilden Wasser und Aether; Chlorzink erzeugt Aether, Chloräthyl und Elayl; Salmiak und Jodammonium mit Weingeist in einem verschlossenen Gefässe auf 260°—360° erhitzt bilden Aether und Aethylaminbasen; Jodquecksilber mit Alkohol auf 240° erhitzt bildet Aether, bei 300° entstehen andre Producte.

Einige Salze lösen sich in Weingeist und bilden damit krystallisirende Verbindungen, die durch Wasser zerlegt werden.

Salpetersaure Magnesia und Weingeist $NMgO_6, 3\,C_2H_6O_2$.

Chlorcalcium und Weingeist $CaCl, 2\,C_2H_6O_2$; beim Erhitzen liefern die Krystalle nur Kohlenwasserstoffe.

Chlorzink mit Weingeist $Zn\,Cl, C_2H_6O_2$.

Zinnchlorid in Weingeist gelöst liefert Krystalle, deren Zusammensetzung $C_4H_{12}O_5Sn_2Cl_3$ ist.

Kaliumalkoholat $C_2H_5KO_2$ $\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2\right)$. Kalium löst sich in Weingeist unter Wasserstoffentwickelung und es scheiden sich grosse Krystalle ab, die sich bei 80° nicht zersetzen und mit Wasser in Kalihydrat und Alkohol zerfallen. Natrium verhält sich wie Kalium.

§. 267. Zum Eintreten der weinigen Gährung muss die verdünnte (schwach saure) Lösung des Traubenzuckers bei einer Temperatur von 0°—30° mit stickstoffhaltigen Substanzen — Fermente oder Hefe — in unmittelbare Berührung gebracht werden. — Andere Zuckerarten sind nicht gährungsfähig, gehen aber in Berührung mit Hefe leicht in Traubenzucker über.

Stickstoffhaltige organische Verbindungen — Leim und Proteïnsubstanzen — erleiden bei Gegenwart von Luft und Wasser eine Zersetzung, welche sie auf die Zuckerlösung übertragen; sie verwandeln sich dabei in Hefe, die bei einigen Gährungen z. B. des Bieres, in grosser Menge gewonnen wird und die geeignetste Substanz ist, zuckerhaltige Flüssigkeiten in weinige Gährung zu versetzen. — Viele zuckerhaltige Säfte, z. B. der Weintraubensaft, sind schon so reich an stickstoffhaltigen Verbindungen, dass sie von selbst ohne Zusatz von Hefe in Gährung übergehen, sobald sie mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommen.

Die atmosphärische Luft scheint ein nothwendiges Erforderniss zur Einleitung der Gährung zu sein, denn in den unverletzten Weintrauben und andern süssen Früchten erfolgt keine Umwandlung des Zuckers in Weingeist und Kohlensäure, auch dann nicht, wenn sie bei vollkommenem Abschluss der Luft ausgepresst werden; aber die Gährung beginnt sogleich, wenn die geringste Menge Luft hinzutritt, und wird darauf nicht mehr durch Absperrung derselben unterbrochen.

Die Hefe ist eine mikroscopische Pflanze, die nach der Temperatur, bei welcher die Gährung verläuft, sowohl in ihrer Entwickelung als auch in ihrer Wirkung auf Zucker Verschiedenheiten zeigt. Man unterscheidet Oberhefe, die bei einer Temperatur von 18°—25° und Unterhefe, die bei einer Temperatur von 0°—7° sich bildet.

Vermischt man Oberhefe mit einem wässrigen Auszug gekeimter Gerste und bringt davon einen Tropfen zwischen zwei Glasplatten unter das Mikroscop, so scheint die Hefe aus kleinen Bläschen oder Zellen zu bestehen, die mit einer Flüssigkeit und kleinen Kernen gefüllt sind. Beobachtet man dieselbe Hefezelle längere Zeit, so sieht man an der Wand einen kleinen Auswuchs entstehen, der bald die Grösse der Mutterzelle erreicht; an dieser neu entstandenen und an der Mutterzelle bilden sich dann wieder Auswüchse, die bis zur Grösse der Mutterzelle anwachsen u. s. f. Die Fortpflanzung der Oberhefe geschieht also durch Knospenbildung. Wird auf gleiche Weise die Unterhefe bei einer Temperatur zwischen 0° und 8° unter dem Mikroskop beobachtet, so bemerkt man nur isolirte, nie so zusammenhängende Zellen wie bei der Oberhefe. Sie entstehen aus einem isolirten in der Flüssigkeit schwimmenden Punkte, der allmälig zur Zelle anwächst. Vielleicht platzen die Zellen der Unterhefe, und aus den kleinen in ihnen enthaltenen Kernen bilden sich die neuen Zellen.

Beide Arten von Hefe können in einander übergeführt werden: Unterhefe mit Zuckerlösung einer Temperatur von 18° bis 30° ausgesetzt, geht in Oberhefe über und umgekehrt Oberhefe bei einer Temperatur zwischen 0° und 7° in Unterhefe. — Die durch Oberhefe veranlasste Gährung verläuft rasch und stürmisch, so dass die Hefe durch die Kohlensäureblasen an die Oberfläche gerissen wird, die Unterhefe bewirkt dagegen eine langsame Gährung und bleibt dabei am Boden des Gefässes liegen.

Bei der Gährung werden Hefe und Zuckerlösung gleichzeitig zersetzt. Für eine bestimmte Menge Zucker ist eine bestimmte Menge Hefe nöthig — für 100 Thl. Zucker $2\frac{1}{2}$—3 Thl. Hefe —; ist von dem einen oder dem andern ein Ueberschuss, so bleibt dieser unzersetzt. Eine so verbrauchte Hefe kann die Gährung in Zuckerlösung nicht wieder hervorrufen und ihre chemische Zusammensetzung hat sich verändert: während der procentische Kohlenstoffgehalt fast derselbe geblieben ist, hat der Wasserstoffgehalt zugenommen und der Stickstoffgehalt sich etwa um die Hälfte vermindert.

Zum Eintreten der Gährung ist unmittelbare Berührung der Hefe mit der Zuckerlösung nothwendig, wie folgender Versuch beweist: Man stellt in ein mit Zuckerlösung gefülltes Glas eine unten mit Fliesspapier geschlossene und mit Hefe gefüllte Glasröhre; die in dieses Rohr steigende Zuckerlösung sieht man in Gährung übergehen, während in der das Rohr umgebenden Flüssigkeit durchaus keine Kohlensäureentwickelung stattfindet.

Die Eigenschaft der Hefe, Gährung zu veranlassen, wird vollständig vernichtet, wenn man sie bei 100° austrocknet oder anhaltend mit Wasser kocht; eine Temperatur unter 0° lässt zwar die Gährung nicht zu, zerstört aber nicht die Hefe, die über 0° wieder ihre volle Wirksamkeit besitzt. — Starke Mineralsäuren heben die Wirkung der Hefe auf, auch Oxalsäure und Blausäure; ebenso wirken die Alkalien und einige Alkaloide, wie Strychnin; ferner Quecksilberoxyd, Sublimat, essigsaures Kupferoxyd, Schwefelblumen, schweflige Säure, salpetrige Säure, Chlorkalk, absoluter Alkohol, Senföl, Terpentinöl, Kreosot u. s. w.

Erhöht wird die Wirkung der Hefe durch Gegenwart geringer Mengen organischer Säuren und ihrer Salze z. B. Essigsäure, Weinstein, citronensaure, äpfelsaure und milchsaure Salze.

§. 268. Die Zersetzung des Zuckers und der Hefe bei der Gährung sind wesentlich verschieden von den übrigen chemischen Processen, denn es geht die Hefe mit dem Zucker keine Verbindung ein, es findet auch keine wechselseitige Zersetzung statt, sondern beide sind nebeneinander der Metamorphose unterworfen, ohne dass die entstandenen Zersetzungsproducte irgend Affinität zu einander besitzen. — Es sind verschiedene Erklärungen dieser Erscheinung gegeben, die auf die Gährung im Allgemeinen Bezug haben.

Mitscherlich stellte zuerst die Lehre vom Contact auf. Er nimmt an, dass die Oberfläche gewisser Stoffe die Eigenschaft besitzt, das Entstehen und Zerfallen von Verbindungen zu veranlassen, ohne dass dieser Stoff selbst in die Verbindung eintritt oder an der Zersetzung Theil nimmt. (So wird Stärke durch Kochen mit Schwefelsäure in Traubenzucker übergeführt, während die Schwefelsäure selbst unverändert bleibt; Platin verwandelt Weingeist bei Zutritt der Luft in Essigsäure und die Bildung geht um so rascher vor sich, je poröser das Platin ist, je mehr Fläche also in Contact mit dem Weingeist kommt.) Beim Zerfallen des Zuckers in Weingeist und Kohlensäure wirkt nun die Hefe als Contactsubstanz. Nach Mitscherlich wird die Bildung und Zersetzung von Verbindungen im Pflanzen- und Thierorganismus vorzüglich durch Contactsubstanzen bewirkt; die Lehre von den Bildungen durch Contact soll die Grundlage für die eigentliche organische Chemie sein.

Diese Lehre ist von Berzelius angenommen, nur ändert er sie dahin ab, dass er für Mitscherlichs Annahme der Wirkung der Oberfläche den Körpern eine neue Kraft beilegt, die er katalytische Kraft nennt. Sie soll darin bestehen, dass Körper durch ihre blosse Gegenwart und nicht durch ihre Verwandtschaftskraft die in andern Körpern schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen, so dass sich die Elemente in letzteren anders gruppiren. — Hefe wirkt durch Katalyse auf den Zucker.

Diese Ansichten von Mitscherlich und Berzelius fördern unsere Kenntnisse über die Wirkungsweise der Hefe und ähnlicher Substanzen durchaus nicht: Alle chemischen Processe gehen nur bei der Berührung oder dem Contact der Stoffe vor sich und bei der Aufstellung der katalytischen Kraft ist ein blosser Name an die Stelle der Erklärung getreten.

Für die Weingährung speciell stellt Schwann die Ansicht auf, dass in der Atmosphäre die Keime mikroscopischer Pflanzen und Thiere verbreitet sind,

die auf einem günstigen Boden, d. i. in stickstoffhaltigen Materien, sich zu Pilzen und Infusorien entwickeln und diese sollen dann die Erzeugung des Alkohols und der Kohlensäure veranlassen; auf welche Weise, worauf es hier gerade ankommt, ist nicht weiter angegeben.

Liebig hat eine Erklärung der Processe gegeben, welche man unter den Namen Gährung, Fäulniss und Verwesung begreift, und auf analoge in der anorganischen Chemie vorkommende Zersetzungen hingewiesen.

Platin ist in Salpetersäure unlöslich, eine Legirung von Silber und Platin wird von dieser Säure gelöst; die Oxydation des Silbers überträgt sich auf das Platin.

Zinn zerlegt die Salpetersäure leicht, das Wasser schwierig; wird aber Zinn in verdünnter Salpetersäure gelöst, so findet gleichzeitig Wasserzersetzung statt und die Lösung enthält dann Ammoniak.

Es giebt ferner Körper, in welchen die Verbindung der Elemente so schwacher Art ist, dass die geringste Aenderung der Temperatur, ja nur die Berührung mit andern indifferenten Körpern hinreicht, sie aufzuheben; z. B. Oxyde des Chlors explodiren bei geringer Temperaturerhöhung, Chlorstickstoff schon bei Berührung mit einem andern Körper. Diese Verbindungen bestehen nur durch die Trägheit, eine jede Bewegung reicht hin die Anziehung der Bestandtheile aufzuheben. Auch das Wasserstoffsuperoxyd gehört hieher, es zerlegt sich nicht nur allmälig von selbst, sondern augenblicklich, wenn es mit gewissen andern Körpern, Silber, Platin, in Berührung kommt. Ganz besonders auffallend ist aber der Umstand, dass Silberoxyd, Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd in Berührung mit Wasserstoffsuperoxyd nicht nur das Zerfallen dieses in Wasser und Sauerstoff bewirken, sondern selbst dabei allen oder einen Theil ihres Sauerstoffs verlieren. Offenbar pflanzt sich also die Bewegung der Atome des Wasserstoffsuperoxyds auf die Atome der Metalloxyde fort.

Welchen Einfluss die Bewegung auf die Aeusserung gewisser Kräfte hat, zeigen noch folgende Beispiele: In einigen Salzlösungen äussert sich die Cohäsionskraft nicht eher, als bis Bewegung eintritt; ein einziges Sandkorn reicht oft hin das vollständige Erstarren einer übersättigten Salzlösung zu veranlassen. Wasser kann in der Ruhe weit unter 0° abgekühlt werden, wird aber bei der geringsten Erschütterung zu Eis.

Die angeführten Beispiele zeigen, dass häufig schon der mechanische Stoss hinreicht, die Atome in Bewegung zu setzen und dass ein in Zersetzung befindlicher Körper gleichfalls eine Umsetzung der Atome in einen andern damit in Berührung befindlichen Körper veranlassen kann.

Die Hefe ist ein solcher in Zersetzung befindlicher Körper, der mit Zuckerlösung in Berührung in derselben ebenfalls Zersetzung, deren Producte Kohlensäure und Alkohol sind, hervorruft.

§. 269. Bereitung des Weins. In dem ausgepressten Safte der Weintrauben, Aepfel u. s. w. sind Zucker und stickstoffhaltige Substanzen enthalten und es ist nur der Zutritt der Luft nothwendig, um die Gährung zu veranlassen. — Ausser Weingeist und Kohlensäure entstehen bei derselben noch andere Producte, welche dem Weine seinen eigenthümlichen Geruch und Geschmack ertheilen, vorzüglich bildet sich der sogenannte Oenanthsäureäther. Die Bildung desselben findet namentlich in Weinen statt, welche freie Säure enthalten, daher in ausgezeichnetem Grade in den an Weinsäure reichen Rheinweinen, weniger in den südlichen Weinen.

Es ist vorhin erwähnt, dass zur Umwandlung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure eine gewisse Menge Hefe erforderlich ist; die Menge derselben steht aber in gradem Verhältniss zur Menge der stickstoffhaltigen Bestandtheile, woraus sie sich bildet. In den Trauben der verschiedenen Länder findet sich fast immer dieselbe Menge der letzteren, dagegen ist der Zuckergehalt sehr wechselnd und zwar in dem Grade, dass die in südlichen Ländern gereiften Trauben mehr Zucker enthalten, als von der sich bildenden Hefe in Alkohol übergeführt werden kann; diese Weine enthalten daher keinen Kleber mehr, aber noch Zucker; in den Trauben der gemässigten Zone ist weniger Zucker, als von

der sich bildenden Hefe zersetzt werden kann, sie enthalten daher nach vollendeter Gährung keinen Zucker mehr, aber noch stickstoffhaltige Substanzen und diese können bei Luftzutritt und geeigneter Temperatur die Umwandlung des Alkohols in Essig bewirken. Um die Essigbildung, das Sauerwerden des Weines zu verhüten, lässt man sie in niedriger Temperatur lagern, wobei der Kleber allmälig durch Sauerstoffaufnahme in den unlöslichen Zustand übergeht, sich ausscheidet und nicht mehr als Essigferment wirken kann.

Um endlich die Essigbildung beim Umfüllen der jungen, noch kleberhaltigen Weine zu verhüten, füllt man die Fässer mit Schwefligsäuregas, welches sich mit dem aus der Luft aufgenommenen Sauerstoff verbindet.

Die moussirenden Weine (Champagner) werden während der Gährung auf Flaschen gefüllt.

Bereitung des Branntweins aus Getreide und Kartoffeln. — Getreide und Kartoffeln enthalten nur äusserst geringe Mengen Zucker, weshalb das Stärkemehl in ihnen vor der Gährung in Zucker übergeführt werden muss. Dieses geschieht durch die Diastase, die sich beim Keimen des Getreides bildet und Stärkekleister bei 60°—75° zuerst in Stärkegummi, dann in Zucker verwandelt.

Die Körner werden in Wasser eingeweicht — Einquellen derselben — und in Haufen von 1 bis 2 Fuss Höhe aufgeschüttet; der Keimprocess geht dann unter Wärmeentwickelung vor sich. Haben die Keime etwa die gleiche Länge des Korns, so wird der Process unterbrochen, indem die Haufen auf luftigen Böden ausgebreitet und getrocknet oder durch künstliche Wärme gedarrt werden. Das trockne Malz — wie man das gekeimte Getreide nennt — wird auf Mühlen geschroten, d. h. in ein grobkörniges Pulver, nicht Mehl, verwandelt, dann in Bottichen, den Maischbottichen, mit Wasser von 60°—75° zum Brei angerührt und dadurch die Stärke in Zucker übergeführt. Den Inhalt der Maischbottiche, die Maische, bringt man nach dem Abkühlen in die Gährbottiche, und versetzt sie bei einer Temperatur von 25°—30° mit dem Fermente, wozu entweder die bei der Bierbereitung gewonnene Hefe oder eine kleine Menge vorher schon in volle Gährung gebrachte Maische benutzt wird.

Da in den Kartoffeln beim Keimen keine Diastase entsteht, so werden sie gekocht, zerquetscht und mit der nöthigen Menge Gerstenmalz eingemaischt. Nach vollendeter Zuckerbildung wird mit dieser Maische wie mit der aus Getreide verfahren.

Ist in der Maische aller Zucker in Alkohol übergeführt, so wird dieser in kupfernen Blasen abdestillirt. Zugleich gehen noch einige andere bei der Gährung entstandene Producte über, die den eigenthümlichen Geschmack des Branntweins bedingen und dem Oenanthäther des Weins entsprechen; sie werden Fuselöle genannt. Das Fuselöl des Getreides besteht im Wesentlichen aus fetten Säuren (Stearin- und Palmitinsäure), das der Kartoffeln aus dem eigentlichen Fuselöl, dem Amylalkohol. Die Fuselöle erzeugen sich bei der Gährung in besonders hohem Grade, wenn die Maische alkalisch gemacht wird. Da sie einen höhern Siedepunkt als der Alkohol besitzen, so entfernt man sie durch fractionirte Destillation oder durch Filtriren des Branntweins durch eine Schicht Kohlenpulver.

Bereitung des Bieres. Bier wird nur aus Getreide bereitet, das auf vorhin beschriebene Weise in Malzschrot verwandelt und dann eingemaischt wird. Die Diastase lässt man nur so lange auf die Stärke wirken, bis ein Theil in Zucker, das Uebrige nur in Stärkegummi verwandelt ist; diese Maische — Bierwürze genannt — enthält ausserdem noch etwas Kleber und Albumin. Ehe sie zur Gährung angestellt wird, muss sie eingekocht werden, theils um das Albumin zum Gerinnen zu bringen und zu entfernen, theils um sie zu concentriren; das Einkochen geschieht unter Zusatz von Hopfen. Ist die gewünschte Concentration erreicht, so lässt man die Würze vollkommen klar auf flache Gefässe, die Kühlschiffe, laufen, bringt sie nach gehöriger Abkühlung in die Gährbottiche, versetzt mit Hefe und lässt die Gährung, je nachdem Ober- oder Untergährung eintreten soll, in niederer oder höherer Temperatur verlaufen.

Da im Bier ein Theil des Zuckers unverändert bleiben muss, so setzt man weniger Hefe zu und lässt in niedrigerer Temperatur gähren, als bei Darstellung des Branntweins. Der Theil des Zuckers und der Hefe, welcher im Bier gelöst bleibt, unterhält auf den Lagerfässern eine fortwährende langsame Gährung; während dieser **Nachgährung** muss das Bier getrunken werden; ist sie vollendet, so wird das Bier erst arm an Kohlensäure, wird schaal, und der Alkohol geht dann durch Absorption von Sauerstoff in Essigsäure über. Die Nachgährung wird verlangsamt durch das ätherische Oel des Hopfens, das brenzliche Aroma des Malzes und eine niedrige Temperatur, daher hält sich stark gehopftes, aus stark gedarrtem Malz bereitetes und in kühlen Kellern aufbewahrtes Bier am längsten.

§. 270. Zur Bestimmung des Gehalts an absolutem Alkohol in einer Mischung desselben mit Wasser benutzt man das spec. Gew. derselben, welches man für Gemische von bekannter Zusammensetzung bestimmt hat. (Enthalten Flüssigkeiten ausserdem noch nicht flüchtige Stoffe in Lösung, wie z. B. der Wein, das Bier u. s. w., so muss erst aus einer bekannten Menge desselben der Weingeist abdestillirt werden.)

Spec. Gew.	Alkoholgehalt in Volumprocenten	Differenz der spec. Gew.
0,9857	10	
		106
0,9751	20	
		105
0,9646	30	
		136
0,9510	40	
		175
0,9335	50	
		209
0,9126	60	
		234
0,8892	70	
		261
0,8631	80	
		399
0,8332	90	

Diese Tabelle zeigt, dass sich das spec. Gew. nicht in demselben Verhältniss, wie der Procentgehalt an Alkohol ändert, was eine natürliche Folge der beim Mischen von Alkohol und Wasser eintretenden Contraction ist. —

Man kann sich zur Prüfung des Weingeistes eines Areometers, welches das spec. Gew. anzeigt, bedienen, es ist dann aber noch eine Tabelle erforderlich, welche den entsprechenden Procentgehalt an Alkohol angiebt. Um diese Tabelle entbehrlich zu machen, wendet man lieber Areometer an, deren Scale ein unmittelbares Ablesen der Alkoholprocente gestatten, **Alkoholometer**; entweder der Gewichtsprocente — Alkoholometer nach **Richter** — oder häufiger der Volumenprocente — Alkoholometer nach **Tralles** —. Sollen die Angaben dieses Alkoholometers genau sein, so muss noch die Temperatur des zu prüfenden Alkohols berücksichtigt werden.

Der Alkoholgehalt eines Gemisches desselben mit Wasser kann auch aus dem Siedepunkte, oder aus der Ausdehnung durch Wärme, welche beim Alkohol bei weitem stärker als beim Wasser ist, berechnet werden.

Den Alkoholgehalt einiger Getränke zeigt folgende Tabelle:

	Procente an absolutem Alkohol
Rum	49,2
Madeira	20,4
Portwein	16,2
Scharlachberger	12,1
Französische Weine	7,6—11,66
Champagner	3,7—4,7 (6—7 Vol. Kohlensäure)
Ale	6,9—8
Porter	4,7—6,9
Münchener Bier	4,6—5,2
Heiliger Vater (München)	13
Bockbier	7,5

§. 271. Die **Einwirkung des Chlors** auf absoluten Alkohol besteht anfangs in Oxydation, wodurch Acetal und daraus Aldehyd gebildet wird, auf welchen letzteren das Chlor substituirend einwirkt und ihn in Trichloraldehyd, d. i. Chloral (§. 226), überführt,

$$\underset{\text{Weingeist}}{C_2H_6O_2} + 2\,Cl = \underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O_2} + 2\,HCl;$$

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O_2} + 6\,Cl = \underset{\text{Chloral.}}{C_2HCl_3O_2} + 3\,HCl.$$

Die gleichzeitig auftretende Salzsäure bildet mit noch unzersetztem Weingeist Aethylchlorür und Wasser,

$$\underset{\text{Weingeist}}{C_2H_6O_2} + HCl = \underset{\text{Aethylchlorür.}}{C_2H_5Cl} + 2\,HO.$$

Das Aethylchlorür wird durch Einwirkung des Chlors in Perchloräthylchlorür C_2Cl_6 verwandelt. Das Wasser, welches mit dem Aethylchlorür entstanden ist, wirkt zugleich mit dem Chlor oxydirend auf den Aldehyd und es entsteht erst Essigsäure,

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O_2} + 2\,HO + 2\,Cl = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_4} + 2\,HCl;$$

die mit Weingeist Essigäther bildet, welcher vom Chlor in Perchloressigäther $C_4Cl_8O_4$ verwandelt wird.

Die Endproducte der Einwirkung des Chlors auf Alkohol sind mithin Chloral, Perchloräthylchlorür und Perchloressigäther.

Mit wässrigem Weingeist entstehen durch Chlor dieselben Producte, nur in andern quantitativen Verhältnissen.

Acetal $C_6H_{14}O_4$.

§. 272. Es entsteht bei unvollkommener Verbrennung des Weingeistes zugleich mit Aldehyd, Essigsäure, Essigäther und Ameisensäure.

In einen grossen weithalsigen Kolben bringt man mit Weingeist getränkte Bimsteinstücke und setzt darauf Schälchen, welche Platinmohr enthalten; man überlässt den verschlossenen Kolben bei 20° einige Zeit sich selbst, giesst dann Weingeist nach und lässt 2—3 Wochen unter öfterem Erneuern der Luft stehen. Die dickliche Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Kali gesättigt, Chlorcalcium darin aufgelöst und $\frac{1}{4}$ abdestillirt; das aus Aldehyd, Acetal, Essigäther und Weingeist bestehende Destillat bis zur Entfernung des Aldehyds erhitzt, mit concentrirtem Kali der Essigäther zerstört, durch Waschen mit Wasser der Weingeist und das essigsaure Kali fortgenommen, endlich das Acetal über Chlorcalcium entwässert und rectificirt.

Chlor bildet bei der ersten Einwirkung mit Weingeist dieselben Producte.

Wasserhelle, angenehm riechende Flüssigkeit, bei 104°—106° siedend; spec. Gew. des Dampfes 4,090; in Wasser ist sie wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. An der Luft verändert sich das Acetal für sich nicht, aber in Berührung mit Platinschwarz entsteht erst Aldehyd, dann Essigsäure daraus; ebenso verhalten sich oxydirende Substanzen. Alkalien sind in der Kälte und Wärme bei Luftabschluss ohne Einwirkung auf das Acetal.

Aether $C_4H_{10}O_2$.

§. 273. Diese Verbindung entsteht durch wechselseitige Zersetzung aus Kaliumalkoholat und Jodäthyl,

$$\underset{\text{Kaliumalkoholat}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Jodäthyl}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Aether}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2} + KJ;$$

aus Weingeist und Schwefelsäure und andern Säuren, Chloriden u. s. w. (§. 266) in höherer Temperatur. Beim Mischen von Weingeist mit Schwefelsäure bilden sich Wasser und Aethylschwefelsäure,

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2O_8} + \underset{\text{Weingeist}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2O_8} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2;$$

die sich in höherer Temperatur mit noch 1 Aeq. Weingeist in Aether und Schwefelsäure umsetzt,

$$\underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2O_8} + \underset{\text{Weingeist}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{Aether}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2O_8}.$$

Diese regenerirte Schwefelsäure setzt sich mit Weingeist wieder in Aethylschwefelsäure und Wasser um u. s. w.

In einer tubulirten Retorte erhitzt man 9 Thl. englischer Schwefelsäure und 5 Thl. 90procentigen Weingeist; der Siedepunkt dieses Gemisches liegt bei 140°, bei welcher Temperatur die Aetherbildung am leichtesten vor sich geht. Durch den Tubulus der Retorte führt man ein gebogenes Rohr, dessen eines in eine Spitze ausgezogenes Ende bis einen Zoll unter die Oberfläche des Gemisches reicht und dessen anderes Ende mit einem Weingeistbehälter in Verbindung steht; den Zufluss des letzteren regulirt man mittelst eines Hahnes so, dass das Niveau der Flüssigkeit in der Retorte unverändert bleibt. — Zugleich mit dem Aether sammeln sich in der gut gekühlten Vorlage Wasser, Weingeist und etwas Weinöl an; um etwas schweflige Säure zu binden, schüttelt man mit Kali, destillirt dann im Wasserbade ab, schüttelt das Destillat mit etwas Wasser, um den Weingeist zu entfernen, entwässert den abgehobenen Aether mit Chlorcalcium und rectificirt endlich aus dem Wasserbade.

Der Aether ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von brennendem Geschmack und angenehmem Geruch; er wird bei — 100° nicht fest, siedet bei 35°,6 und das spec. Gew. des Dampfes ist 2,565. Er ist sehr brennbar und der mit atmosphärischer Luft gemengte Dampf explodirt in Berührung mit einem brennenden Körper sehr heftig. Mit Alkohol mischt er sich in jedem Verhältnisse, 10 Thl. Wasser lösen 1 Thl. Aether und er selbst löst etwas Wasser auf. — Er ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben.

Der Aether löst Schwefel und Phosphor in geringer Menge, ferner Jod und Brom, Chlorgold, Chloreisen, Sublimat; viele organische Stoffe: Harze und Fette, Alkohole, verschiedene Aetherarten, Gerbsäure, Farbstoffe u. s. w.

Die Aetherdämpfe durch ein glühendes Rohr geleitet werden zerlegt in Wasser, Aldehyd, Methylwasserstoff, Elayl u. s. w.

Gegen Platinschwamm und Sauerstoff verhält er sich wie der Alkohol.

Chlorgas kann sich mit dem Aether bis zur Entflammung erhitzen; wird er abgekühlt, so bilden sich Substitutionsproducte.

Mit Schwefelsäure mischt er sich unter starker Wärmeentwickelung, die Substanz enthält Aethylschwefelsäure, geräth bei 130° ins Kochen, entwickelt bei 150° schweflige Säure, bei 180° Weinöl und Wasser und der stark geschwärzte Rückstand enthält Isäthionsäure.

Schwefelsäureanhydrid vereinigt sich mit dem Aether zu Schwefelsäure-Aethyläther.

Salzsäure liefert beim Erhitzen mit Aether Chloräthyl.

Salpetersäure zersetzt ihn in der Wärme in Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure.

Kalium und Natrium entwickeln langsam Wasserstoffgas.

Mit Kalilauge der Luft ausgesetzt bildet er Essigsäure.

Mit Zinnchlorid geht der Aether eine krystallisirende Verbindung ein, $C_4 H_{10} O_2$, $Sn Cl_2$, die ohne Zersetzung flüchtig ist und sich in Berührung mit Wasser zerlegt.

§. 274. Aethyl-Methyläther $C_3 H_8 O_2$. Er bildet sich bei Einwirkung des Jodäthyls auf Natriummethylat oder des Jodmethyls auf Natriumalkoholat und ist eine schon bei 11° siedende Flüssigkeit, deren Dampfdichte 2,151 ist.

§. 275. Ausser der im §. 273 angeführten Erklärung der Aetherbildung durch wechselseitige Zersetzung sind noch viele andere gegeben, die alle das Aequivalent des Aethers nur halb so gross annehmen und den Weingeist als Hydrat des Aethers betrachten,

$$C_2 H_6 O_2 = C_2 H_5 O_2, H O.$$

Von einigen Chemikern ist der Aether auch als erstes und der Weingeist als zweites Hydrat des Elayls angesehen,

$$\underset{\text{Elayl}}{C_2 H_4} \; ; \; \underset{\text{Aether}}{C_2 H_4, H O} \; ; \; \underset{\text{Weingeist}}{C_2 H_4, 2 H O},$$

und die Bildung des Aethers und Elayls durch die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser erklärt worden; die Schwefelsäure soll bei 140° nur 1 Aeq. bei 160° auch das zweite Aeq. Wasser dem Weingeiste entziehen, die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser also mit Erhöhung der Temperatur zunehmen, während die Erfahrung das Gegentheil lehrt. —

Die Anhänger der Lehre vom Contact oder von der katalytischen Kraft nehmen an, dass Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorzink u. s. w. durch den Contact auf den Weingeist wirken, und dass die erwiesenermaassen zu Anfang sich bildende Aethylschwefelsäure u. s. w. für den Process ohne alle Bedeutung sind; bei einer Temperatur von 140° soll die Aethylschwefelsäure in Weingeist und Schwefelsäure zerlegt und dann nur der in Freiheit gesetzte Weingeist durch die Schwefelsäure in Aether und Wasser gespalten werden. Alle Körper, welche durch Contact den Aether erzeugen, müssen nach diesen Chemikern saurer Natur sein; Chlorzink und andere neutrale Verbindungen, welche ebenfalls die Bildung des Aethers veranlassen, zerfallen erst in basische Salze und freie Säure und letztere ist die wirkende Substanz. An der Stelle der Erklärung des Vorgangs ist eine Benennung gegeben, welche nicht befriedigen kann.

Liebig hat eine Erklärung des Vorganges bei der Aetherbereitung gegeben: Die Aethylschwefelsäure geht der Bildung des Aethers voran und sie zerlegt sich über 124° in Aether, Wasser und Schwefelsäure. Bei der oben beschriebenen Methode der Aetherbereitung besitzt das Gemisch in der Retorte eine Temperatur von 140°, an der Stelle jedoch, wo der kalte Weingeist einfliesst, findet eine momentane Abkühlung unter 124° statt und hier bildet sich die Aethylschwefelsäure; da aber die Flüssigkeit fortwährend in wallender Bewegung ist, so mischt sich die Aethylschwefelsäure mit der heisseren Flüssigkeit und wird zerlegt in Aether, Wasser und Schwefelsäure, von denen die beiden erstern abdunsten, die letztere wieder Aethylschwefelsäure bildet, u. s. f. — An dem Orte, wo sich durch Zersetzung der Aethylschwefelsäure Aetherdampf entwickelt, kann kein Wasser verdunsten, denn es bleibt hier Schwefelsäureanhydrid zurück; aber beim Aufsteigen der Aetherblasen in der Flüssigkeit beladet sich der Aetherdampf mit Wasserdampf, welchen er der verdünnten Schwefelsäure des Gemisches entzieht und so gehen Aether und Wasser zugleich über.

Die Formel C_2H_5O für den Aether enthält eine ungrade Anzahl Aeq. Wasserstoff und Sauerstoff und entspricht 2 Vol. Dampf, welches wider die §. 3 und §. 48 aufgestellten Grundsätze ist. Durch Verdoppelung der Formel verschwinden diese Unregelmässigkeiten und zur Bildung von 1 Aeq. Aether ($C_4H_{10}O_2$) sind 2 Aeq. Weingeist ($C_4H_{12}O_4$) erforderlich.

Wollte man die Formel C_2H_5O auch als richtig annehmen, so müsste die Zersetzung des Kaliumalkoholats durch Jodäthyl nicht 1 Aeq. Aether:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2 + KJ;$$

Kaliumalkoholat — Jodäthyl — 1 Aeq. Aether

sondern 2 Aeq. Aether:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} = 2\,C_2H_5O + KJ;$$

Kaliumalkoholat — Jodäthyl — 2 Aeq. Aether

liefern; aus demselben Grunde müssten dann aber auch bei Einwirkung des Jodmethyls oder Jodamyls auf Kaliumalkoholat **zwei** Aether — Methyläther und Aethyläther oder Amyläther und Aethyläther — sich bilden:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\right\} = C_2H_5O + CH_3O + KJ;$$

Kaliumalkoholat — Jodmethyl — Aethyläther — Methyläther

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\J\end{matrix}\right\} = C_2H_5O + C_5H_{11}O + KJ;$$

Kaliumalkoholat — Jodamyl — Aethyläther — Amyläther

während der Versuch nur **einen** Aether mit zwei Alkoholradicalen liefert:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}O_2 + KJ;$$

Kaliumalkoholat — Jodmethyl — Aethyl-Methyläther

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O_2 + KJ.$$

Kaliumalkoholat — Jodamyl — Aethyl-Amyläther.

Williamson, der zuerst diese Aether mit zwei verschiedenen Radicalen darstellte und der zuerst die Entstehung des Aethers durch wechselseitige Zersetzung erklärte, hat auch durch Versuche dargethan, dass bei der Aetherbereitung chri-

fortwährend Aetherschwefelsäure bildet und mit Weingeist wieder in Aether und Schwefelsäure umsetzt, dass also bei Unterbrechung der Operation in der Retorte eine andere Aetherschwefelsäure als zu Anfang sein muss. Er brachte in die Retorte Amylschwefelsäure und erhielt während der Destillation die Flüssigkeit durch nachlaufenden Weingeist immer auf demselben Niveau; nach Unterbrechung des Versuchs wurde in der Retorte keine Amylschwefelsäure, sondern Aethylschwefelsäure gefunden und das Destillat bestand aus Aethyl-Amyläther, Aethyläther und Wasser. Folgende Formeln geben ein Bild des Vorganges:

1. $\underset{\text{Amylschwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}S_2O_8} + \underset{\text{Weingeist}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2O_8} + \underset{\text{Aethyl-Amyläther}}{\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2}$

2. $\underset{\text{Schwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2O_8} + \underset{\text{Weingeist}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2O_8} + \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2}$

3. $\underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2O_8} + \underset{\text{Weingeist}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2O_8} + \underset{\text{Aethyläther}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2}$. *)

§. 276. Bei anhaltender Einwirkung des Chlors mit wasserfreiem Aether werden im Schatten 4 Aeq. Wasserstoff, im Sonnenlicht sämmtliche Aeq. Wasserstoff durch Chlor substituirt. Bei Bereitung des Chlorelayls aus nicht gewaschenem Elaylgas hat man einen einfach gechlorten Aether $C_4H_8Cl_2O_2$ als Nebenproduct erhalten; dieser ist ein leicht bewegliches, ätherisch riechendes Liquidum, das bei 180° siedet und dessen Dampfdichte 4,93 ist.

Bichloräther $C_4H_6Cl_4O_2$. Man leitet durch anfangs abgekühlten, zuletzt auf 30° erwärmten Aether im Schatten so lange Chlorgas als noch Chloräthyl und Salzsäure entweichen, wäscht die gelbe, rauchende Flüssigkeit mit Wasser und trocknet im leeren Raume. Der Bichloräther riecht fenchelartig, bräunt und zersetzt sich beim Erwärmen,

*) Eine von Robiquet in neuerer Zeit aufgestellte Aethertheorie nimmt für den Aether ebenfalls die Formel $C_4H_{10}O_2$ an. Er soll entstehen durch Vereinigung eines Aeq. Alkohols mit einem Aeq. Elayl,

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O_2} + \underset{\text{Elayl}}{C_2H_4} = \underset{\text{Aether}}{C_4H_{10}O_2}.$$

und bei Bildung des Aethers aus Schwefelsäure und Weingeist sollen zuerst Carbylsulfat und Wasser auftreten,

$$\text{(a.)}\quad \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,S_2H_2O_8} + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O_2} = \underset{\text{Carbylsulfat}}{C_2H_4,\ 2\,S_2O_6} + 6\,HO,$$

worauf sich in der Wärme dann das Carbylsulfat mit einem Aeq. Weingeist umsetzt in Schwefelsäure, Wasser und Aether,

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O_2} + \underset{\text{Carbylsulfat}}{C_2H_4,\ 2S_2O_6} + 6HO = \underset{\text{Schwefelsäure}}{2S_2H_2O_8} + 2HO + \underset{\text{Aether.}}{C_4H_{10}O_2}.$$

Diese Theorie geht von der unrichtigen Voraussetzung aus, dass Schwefelsäure und Weingeist Carbylsulfat bilden und letzteres bei Gegenwart von Wasser bestehen kann (a); es ist eine bekannte Thatsache, dass Carbylsulfat und Wasser sich sogleich in Aethionsäure verwandeln, die durch Wärme schnell in Schwefelsäure und Isäthionsäure zerlegt wird (§. 260).

noch ehe er ins Sieden geräth. — Wasser zersetzt ihn allmälig. Mit weingeistigem Kali bildet er Chlorkalium und essigsaures Kali,

$$\underset{\text{Bichloräther}}{C_4H_6Cl_4O_2} + 3(KHO_2) = \underset{\text{2 Aeq. essigsaures Kali.}}{2(C_2H_3KO_4)} + KCl + 3\,HCl.$$

Mit wässrigem Ammoniak erhitzt er sich bis zum Kochen, schwärzt sich und stösst weisse Dämpfe aus; die Lösung in absolutem Alkohol wird durch trocknes Ammoniakgas kaum verändert. — Kalium bildet in gelinder Wärme Chlorkalium und entwickelt ein chlorhaltiges Gas.

Zuweilen wirkt Schwefelwasserstoff unter Wärmeentwickelung auf den Bichloräther ein, es entweicht Salzsäure und bei der Destillation gehen zwei Flüssigkeiten über, von welchen die eine ölig und unlöslich in Wasser ist und nach einigen Tagen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Nach dem Lösen dieser Masse in kochendem Alhohol krystallisiren zuerst Nadeln $C_4H_6S_4O_2$,

$$\underset{\text{Bichloräther}}{C_4H_6Cl_4O_2} + 4\,HS = C_4H_6S_4O_2 + 4\,HCl;$$

die bei 120⁰—123⁰ schmelzen, in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich sind und mit weingeistigem Kali in Schwefelkalium und essigsaures Kali sich zerlegen; dann gelbliche, stinkende Blättchen $C_4H_6S_2Cl_2O_2$,

$$\underset{\text{Bichloräther}}{C_4H_6Cl_4O_2} + 2\,HS = C_4H_6S_2Cl_2O_2 + 2\,HCl;$$

die bei 70⁰—72⁰ schmelzen, in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich sind und mit weingeistigem Kali Schwefelkalium und essigsaures Kali bilden.

Perchloräther $C_4Cl_{10}O_2$. Die Einwirkung des Chlors auf den Aether wird zuletzt durch directes Sonnenlicht unterstützt. Er bildet Krystalle, die dem Perchlorelaylchlorür gleichen und einen ähnlichen Geruch besitzen, bei 69⁰ schmelzen und bei etwa 300⁰ in Perchlorelaylchlorür und Trichloracetylchlorür zerfallen,

$$\underset{\text{Perchloräther}}{C_4Cl_{10}O_2} = \underset{\text{Perchlorelaylchlorür}}{C_2Cl_6} + \underset{\text{Trichloracetylchlorür}}{C_2Cl_4O_2}.$$

Chlor, Salpetersäure, Salzsäure und Ammoniakgas verändern ihn nicht, Kalium und Schwefelsäure wirken in höherer Temperatur ein und auch von weingeistigem Kali wird er angegriffen.

Mit einer weingeistigen Lösung von Schwefelkalium erwärmt bildet der Perchloräther eine neue Verbindung, Chloroxethos $C_4Cl_6O_2$,

$$\underset{\text{Perchloräther}}{C_4Cl_{10}O_2} + 4\,KS = 4\,KCl + 4\,S + \underset{\text{Chloroxethos}}{C_4Cl_6O_2},$$

die bei Behandlung mit Chlor wieder in Perchloräther übergeht. Das Chloroxethos ist ein süss schmeckendes, angenehm riechendes farbloses Oel, bei 210⁰ unter schwacher Zersetzung siedend; an der Luft verändert es sich allmälig, von Alkohol und Aether wird es gelöst, von Wasser nicht, von Alkalien und gewöhnlicher Salpetersäure wird es nicht, von concentrirter Salpetersäure in der Wärme mit Heftigkeit zersetzt. Unter einer Wasserschicht dem Einfluss des Chlors ausgesetzt geht es in Salzsäure und Trichloressigsäure über,

$$\underset{\text{Chloroxethos}}{C_4Cl_6O_2} + 4\,Cl + 6\,HO = 4\,HCl + \underset{\text{Trichloressigsäure.}}{2(C_2HCl_3O_4)}.$$

Mit Brom im Sonnenlicht verwandelt es sich in Perchlorbromäther.

Perchlorbromäther $C_4Cl_6Br_4O_2$. Er ist isomorph mit dem Perchloräther, schmilzt bei 96⁰ und zersetzt sich bei 180⁰ oder mit den Schwfelalkalien in Brom und Chloroxethos.

Aethylsulfhydrat (Mercaptan) $C_2H_6S_2$.

§. 277. Man destillirt ein äthylschwefelsaures Salz mit Kalium- oder Bariumsulfhydrat oder leitet durch eine weingeistige Lösung von Kaliumsulfhydrat Chloräthyl. — Es ist ein farbloses, unangenehm zwiebelartig riechendes Liquidum, das zwischen 61° und 63° siedet und dessen Dampfdichte 2,11 ist; bei raschem Verdunsten eines Tropfens an einem Glasstabe wird ein Theil fest; es brennt mit blauer Flamme, löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Das Aethylsulfhydrat löst Schwefel, Phosphor und Jod; durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure wird es in äthylschweflige Säure verwandelt.

Die weingeistige Lösung giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge.

Kalium- und Natriumsulfäthyl $\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}S_2 \text{ und } \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}S_2\right)$ erhält man durch Lösen der Metalle in Aethylsulfhydrat; sie bilden weisse, in Wasser leicht, in Weingeist wenig lösliche Massen, deren Lösung an der Luft Kohlensäure anzieht.

Bleisulfäthyl ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag, den Bleizucker in einer weingeistigen Aethylsulfhydratlösung hervorbringt.

Kupfersulfäthyl bildet eine fast farblose Masse.

Quecksilbersulfäthyl $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Hg\end{matrix}\right\}S_2$. Quecksilberoxyd wird mit Aethylsulfhydrat oder der weingeistigen Lösung desselben zusammengebracht. Es ist eine weisse, krystallinische, bei 85° schmelzende Masse, fast ohne Geruch, aus heissem Alkohol beim Erkalten in silberglänzenden Blättchen anschiessend. Bei 130° entwickelt es ein Oel; concentrirte Salzsäure löst es in der Wärme, verdünnte löst es langsam und liefert glänzende Krystalle, Schwefelwasserstoff zerlegt es in Schwefelquecksilber und Aethylsulfhydrat, concentrirte Schwefelsäure zersetzt es nur wenig und kochende Kalilauge übt keine Einwirkung darauf aus.

Eine weingeistige Sulfhydratlösung giebt mit Sublimat einen erst voluminösen, dann krystallinisch werdenden Niederschlag $C_2H_5HgS_2, HgCl$.

Silbersulfäthyl ist ein weisser Niederschlag.

Goldsulfäthyl $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Au\end{matrix}\right\}S_2$. Ein weisser, gelatinöser Niederschlag, der über 225° sich bräunt und eine gelbliche Flüssigkeit entwickelt.

Platinsulfäthyl $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Pt\end{matrix}\right\}S_2$. Gelber Niederschlag.

Schwefeläthyl $C_4H_{10}S_2$.

§. 278. Chloräthyl wird in eine weingeistige Schwefelkaliumlösung geleitet, dann destillirt und das übergehende Schwefeläthyl nach dem Waschen mit Wasser über Chlorcalcium rectificirt. Man kann auch Schwefelkalium mit ätherschwefelsaurem Baryt destilliren. — Farbloses, unangenehm zwiebelartig riechendes Liquidum, das bei 73° siedet und dessen Dampfdichte 3,1 ist.

Die weingeistige Lösung mit Sublimat versetzt liefert farblose Nadeln, $C_4H_{10}S_2, 2\,HgCl$, die widerlich riechen, an der Luft schon Schwefeläthyl abgeben und bei 90° schmelzen. Schwefelwasserstoff zerlegt sie unter Abscheidung von Schwefeläthyl, Salpetersäure greift sie schon in der Kälte an, kochende Schwefelsäure zersetzt sie, ebenso Kali und Kalk.

Platinchlorid bildet mit Schwefeläthyl gelbe Nadeln, $C_4H_{10}S_2, PtCl_2$, die bei 108° schmelzen.

Chlor wird von Schwefeläthyl rasch unter Entwickelung von Salzsäure absorbirt. Im Schatten und bei Vermeidung der Temperaturerhöhung erhält man eine hellgelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit $Є_4 H_6 Єl_4 S_2$, die zwischen 163° bis 173° siedet. — Kühlt man das Gefäss beim Einleiten des Chlors nicht ab, so erhält man im zerstreuten Lichte ein gelb gefärbtes Liquidum $Є_4 H_4 Єl_6 S_2$, das zwischen 189° bis 192° siedet und zugleich eine bei 217° bis 222° siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung $Є_4 H_2 Єl_8 S_2$ ist; letztere wird in grösserer Menge gewonnen, wenn man zuletzt überschüssiges Chlor bei einer Temperatur von 60°—80° auf das Schwefeläthyl einwirken lässt. —

Im directen Sonnenlicht bildet sich eine gelbe Flüssigkeit, die zwischen 185°—200° siedet und wahrscheinlich $Є_4 Єl_{10} S_2$ ist, ausser dem Krystalle von Perchlorelaylchlorür ($Є_2 Єl_6$).

Zweifach Schwefeläthyl $Є_4 H_{10} S_4$.

§. 279. Fünffach Schwefelkalium wird mit ätherschwefelsaurem Kali destillirt.

Das zweifach Schwefeläthyl ist ein farbloses Liquidum, unangenehm zwiebelartig riechend, bei 151° siedend; das spec. Gew. des Dampfes ist 4,27. In Wasser ist es nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. — Von heisser concentrirter Schwefelsäure und von Kalilauge wird es zersetzt, mit Salpetersäure gekocht geht es in äthylschweflige Säure über.

Mit Quecksilberoxyd bildet es eine gelbe Masse; die alkoholische Lösung giebt mit Bleizucker einen gelblichen, mit Sublimat einen weissen Niederschlag.

Aethylschweflige Säure $Є_2 H_6 S_2 O_6$.

§. 280. Aethylsulfhydrat oxydirt man mit heisser Salpetersäure oder Sulfocyanäthyl mit Salpetersäure oder chlorsaurem Kali und Salzsäure; die im Wasserbade zur Entfernung der Salzsäure oder Salpetersäure verdunstete Masse neutralisirt man mit kohlensaurem Bleioxyd oder Baryt und zerlegt das äthylschwefligsaure Blei- oder Barytsalz mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure. — Die im Wasserbade möglichst concentrirte Säure ist ein Oel, in welchem sich in der Kälte Krystalle bilden; es ist geruchlos, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und löst sich in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen. Erst in hoher Temperatur zersetzt sich die Säure unter Entwickelung von Schwefelsäure und schwefliger Säure; mit Kalihydrat geschmolzen entsteht ein Product, aus welchem Salzsäure schweflige Säure entwickelt.

Die Salze, $Є_2 H_5 M S_2 O_6$ $\left(\left.\begin{matrix}Є_2 H_5 S_2 O_4 \\ M\end{matrix}\right\} O_2 ?\right)$, sind leicht löslich und zersetzen sich erst in hoher Temperatur, wobei schweflige Säure und stinkende schwefelhaltige Dämpfe auftreten.

Aethylschwefligsaures Ammoniak bildet zerfliessliche und in Alkohol lösliche Tafeln.

Aethylschwefligsaures Kali $Є_2 H_5 K S_2 O_6 + aq.$ Zerfliessliche, in kaltem Alkohol schwer, in heissem leichter lösliche Blättchen, die bei 120° das Krystallwasser verlieren und in höherer Temperatur schmelzen.

Aethylschwefligsaures Natron $C_2H_5NaS_2O_6 + x$ aq. Zerfliessliche Krystalle.

Aethylschwefligsaurer Baryt $C_2H_5BaS_2O_6 +$ aq. Wasserhelle Tafeln, in Wasser leicht und etwas in Weingeist löslich; bei 100° entweicht das Krystallwasser.

Aethylschwefligsaurer Kalk $C_2H_5CaS_2O_6$ und äthylschwefligsaure Magnesia sind in Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystalle.

Aethylschwefligsaures Zinkoxyd. In Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystalle, die bei 180° noch 3 Aeq. aq. zurückhalten.

Aethylschwefligsaures Eisenoxydul und äthylschwefligsaures Manganoxydul sind in Wasser und Weingeist leicht lösliche farblose Krystalle.

Aethylschwefligsaures Kupferoxyd $C_2H_5CuS_2O_6 + 5$ aq., hellblaue Krystalle, bei 120° 2 Aeq. aq. verlierend, in Wasser und Weingeist leicht löslich.

Aethylschwefligsaures Bleioxyd $C_2H_5PbS_2O_6$. Farblose Tafeln, leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Aethylschwefligsaures Silberoxyd $C_2H_5AgS_2O_6$. Farblose Blättchen, in Wasser und Weingeist löslich.

§. 281. Chlorür der äthylschwefligen Säure $C_2H_5ClS_2O_4$ $\left(\begin{matrix} C_2H_5S_2O_4 \\ Cl \end{matrix}\right\} ?\Big)$. Das Natronsalz wird mit Phosphoroxychlorid destillirt. Farbloses, schwach rauchendes, in Wasser nicht, in Alkohol leicht lösliches Liquidum, bei 171° siedend, mit Kali äthylschwefligsaures Kali und Chlorkalium bildend.

Schwefligsäure-Aethyläther $C_4H_{10}S_2O_6$.

§. 282. Zu Chlorschwefel fügt man nach und nach absoluten Alkohol, so lange noch Wärmeentwickelung und Entweichen von Salzsäure stattfindet, destillirt und fängt das bei 160° Siedende für sich auf. — Es ist eine farblose, etwas nach Pfeffermünz riechende Flüssigkeit, die in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich ist, bei 160° siedet und dessen Dampfdichte 4,78 ist. Von Chlor wird der Schwefligsäure-Aethyläther heftig angegriffen, ebenso von Salpetersäure.

Aethylschwefelsäure $C_4H_6S_2O_8$.

§. 283. Weingeist mischt sich mit concentrirter Schwefelsäure unter starker Wärmeentwickelung und das Gemisch enthält Aethylschwefelsäure; beim Einleiten von Aetherdämpfen in concentrirte Schwefelsäure, die auf 100° erwärmt ist, bildet sich gleichfalls Aethylschwefelsäure.

Die Bildung der Aethylschwefelsäure geht augenblicklich vor sich, wenn man die Schwefelsäure und den Weingeist so rasch mischt, dass starke Wärmeentwickelung stattfindet; in der unter Vermeidung von Temperaturerhöhung gemachten Mischung entsteht die Aethylschwefelsäure erst bei längerem Stehen oder beim Erhitzen auf 100°. — Zur Darstellung mischt man rasch 1 Thl. Weingeist mit 2 Thl. Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Baryt, Kalk oder Blei, verdunstet das vom ausgeschiedenen schwefelsauren Salze erhaltene Filtrat zur Krystallisation, scheidet aus dem äthylschwefelsauren Salze die Base durch die grade hinreichende Menge Schwefelsäure ab und verdunstet die wässrige Säure im Vacuum über Schwefelsäure.

Wasserhelle, ölige Flüssigkeit, in Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss, nicht in Aether löslich. Beim Aufbewahren zersetzt sie sich; beim Erhitzen entwickelt sie erst Aether, später Elayl und schweflige Säure; beim Kochen der wässrigen Lösung wird sie in Weingeist und Schwefelsäure zerlegt. Auch Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzen sie in höherer Temperatur.

Die Salze, $C_2H_5MS_2O_8$ $\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5S_2O_6\\M\end{matrix}\right\}O_2?\right)$, sind löslich und geben bei trockner Destillation Elayl, Weingeist, Wasser, Kohlensäure, schweflige Säure und hinterlassen Kohle und ein schwefelsaures Salz. Mit Kalihydrat liefern sie Alkohol, mit Schwefelsäure, die mit $^1/_4$ Wasser verdünnt ist, Alkohol und Aether bei der Destillation. Die wässrige Lösung vieler zerlegt sich beim Kochen, Zusatz von Kali verhindert bei einigen diese Zersetzung.

Durch doppelte Zersetzung lassen sich daraus viele andere Aethylverbindungen darstellen.

Aethylschwefelsaures Ammoniak $C_2H_5(NH_4)S_2O_8$. Zerfliessliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle, die bei 62° schmelzen.

Aethylschwefelsaures Kali $C_2H_5KS_2O_8$. Grosse Tafeln, leicht löslich in Wasser und heissem Weingeist, schwer löslich in kaltem Weingeist und unlöslich in Aether.

Aethylschwefelsaures Natron $C_2H_5NaS_2O_8 + 2$ aq. Bei 86° schmelzende Tafeln, die an feuchter Luft zerfliessen.

Aethylschwefelsaures Lithion $C_2H_5LiS_2O_8 + 2$ aq. Zerfliessliche Tafeln.

Aethylschwefelsaurer Baryt $C_2H_5BaS_2O_8 + 2$ aq.; Strontian $C_2H_5SrS_2O_8$; Kalk $C_2H_5CaS_2O_8 + 2$ aq.; Magnesia $C_2H_5MgS_2O_8 + 4$ aq.; bilden grosse, in Wasser leicht lösliche Krystalle. — Das Thonerdesalz ist ein zerfliesslicher Gummi. — Aethylschwefelsaures Zinkoxyd $C_2H_5ZnS_2O_8 + 2$ aq. und Cadmiumoxyd $C_2H_5CdS_2O_8 + 2$ aq., bilden farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle.

Aethylschwefelsaures Nickeloxyd $C_2H_5NiS_2O_8 + 2$ aq., bildet grüne, Cobaltoxyd $C_2H_5CoS_2O_8 + 2$ aq. bildet rothe Krystalle.

Aethylschwefelsaures Eisenoxydul bildet grüne, Eisenoxyd gelbe, zerfliessliche Krystalle. Aethylschwefelsaures Manganoxydul $C_2H_5MnS_2O_8 + 4$ aq.; morgenrothe, luftbeständige Tafeln. Aethylschwefelsaures Uranoxydul und Uranoxyd sind schwierig krystallisirende Verbindungen. Aethylschwefelsaures Kupferoxyd $C_2H_5CuS_2O_8 + 4$ aq.; in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle.

Aethylschwefelsaures Bleioxyd $C_2H_5PbS_2O_8 + 2$ aq. Farblose in Wasser und Alkohol leicht lösliche Tafeln. Mit frisch gefälltem Bleioxyd digerirt geht es in ein nicht krystallisirbares, in Wasser und Weingeist leicht lösliches basisches Salz über $C_2H_5PbS_2O_8, PbO$. —

Aethylschwefelsaures Silberoxyd $C_2H_5AgS_2O_8 + 2$ aq. Glänzende, in Wasser und Alkohol lösliche Blättchen.

Aethylschwefelsaures Quecksilberoxyd. Gelbliche, leicht zersetzbare und an der Luft zerfliessliche Krystallmassen.

§. 284. Althionsäure. Die Säure ist noch nicht isolirt. Man erhitzt Weingeist mit überschüssiger Schwefelsäure, bis Elayl anfängt sich zu entwickeln, verdünnt dann mit Wasser und sättigt mit kohlensaurem Baryt. Das Filtrat liefert beim Verdunsten sphärisch vereinigte luftbeständige Nadeln des althionsauren Baryts $C_2H_5BaS_2O_8 + 2$ aq.; er ist leichter löslich in Wasser und

heissem Weingeist, als der äthylschwefelsaure Baryt. Althionsaurer Kalk krystallisirt nicht; das Kupfersalz bildet blaugrüne Blättchen, das Ammoniaksalz krystallisirt in kleinen zerfliesslichen Blättchen.

Schwefelsäure-Aethyläther $C_4 H_{10} S_2 O_8$.

§. 285. In mit Eis abgekühlten Aether leitet man die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid, schüttelt die syrupartig gewordene Masse mit Wasser und Aether, hebt die ätherische Lösung ab, befreit sie mit Kalkmilch und Wasser von aller Säure, entfernt den Aether und trocknet im leeren Raum über Schwefelsäure. —

Der Schwefelsäure-Aethyläther ist ein öliges farbloses Liquidum, von brennendem Geschmack und pfeffermünzartigem Geruch; man kann ihn nur mit der grössten Vorsicht destilliren, denn schon bei 130^0 bis 140^0 schwärzt er sich und entwickelt schweflige Säure, Alkohol und später Elayl. — Chlor zersetzt ihn nicht in der Kälte, auch nicht Schwefelwasserstoff; mit Kaliumsulfhydrat zerlegt er sich in Aethylsulfhydrat und schwefelsaures Kali. Rauchende Salpetersäure löst ihn, Wasser fällt ihn wieder, aber nach fast vollständiger Neutralisation mit Kali entwickelt sich in der Wärme Salpetrigsäureäther; Salzsäure bildet bei gleicher Behandlung ein Oel. — Kalium zersetzt ihn in der Wärme mit Heftigkeit und es tritt unter andern Producten Aethylsulfhydrat auf.

Wasser zersetzt diesen Aether in der Kälte langsam, beim Erwärmen sogleich; es entwickelt sich beim Kochen Alkohol und sättigt man die saure Flüssigkeit mit Baryt, so erhält man beim Verdunsten erst Blättchen (methionsaurer Baryt?) später feine Nadeln von der Zusammensetzung des isäthionsauren oder äthylschwefelsauren Baryts.

Ammoniak wird unter Wärmeentwickelung absorbirt, das Product löst sich leicht in Wasser und Weingeist und liefert nach dem Verdunsten Krystalle von sulfäthaminsaurem Ammoniak,

$$2(C_4 H_{10} S_2 O_8) + 2 N H_3 = C_8 H_{22} (N H_4) N S_4 O_{16}.$$

2 Aeq. Schwefelsäure-Aethyläther. — Sulfäthaminsaures Ammoniak.

§. 286. Sulfäthaminsäure $C_8 H_{23} N S_4 O_{16}$. — Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure zerlegt sich beim Verdunsten.

Sulfäthaminsaures Ammoniak $C_8 H_{22} (N H_4) N S_4 O_{16}$. Zerfliessliche und unter 100^0 schmelzende Blättchen. Die Lösung mit Chlorbarium und Salpetersäure vermischt scheidet erst beim Kochen schwefelsauren Baryt aus; beim Verdunsten mit Barytwasser im Wasserbade bleibt schwefelsaurer Baryt. Wird das Ammoniak mit Platinchlorid und Salzsäure gefällt und das saure Filtrat im Wasserbade verdunstet, so scheiden sich Krystalle von salzsaurem Aethylamin-Platinchlorid aus. — Kocht man das sulfäthaminsaure Ammoniak mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist und destillirt darauf mit Kali, so geht Aethylamin über.

Sulfäthaminsaurer Baryt ist sehr löslich und schwer krystallisirbar.

Sulfäthaminsaures Bleioxyd. In Wasser und Weingeist sehr lösliche Nadeln.

§. 287. Bei der Destillation des Weingeistes mit Schwefelsäure und der trocknen Destillation der äthylschwefelsauren Salze tritt ein öliger Körper auf, den man schweres Weinöl genannt hat; vielleicht ist derselbe ein Gemenge

von Schwefelsäureäther und dem Elayl homologen Kohlenwasserstoffen. Wasser scheidet eine bei 280° siedende Flüssigkeit von gleicher procentischer Zusammensetzung mit dem Elayl ab (leichtes Weinöl) und in der Lösung scheiden Aethylchwefelsäure; bei einer Kälte von — 35° scheiden sich aus dem leichten Weinöl Krystalle ab, die bei 110° schmelzen und bei 260° sieden.

Salpetrigsäure-Aethyläther $C_2H_5NO_4$.

§. 288. Er bildet sich bei Einwirkung der salpetrigen Säure oder Salpetersäure auf Weingeist.

Man leitet die beim Erhitzen von Stärke mit Salpetersäure sich entwickelnden Dämpfe in Weingeist und sammelt das Uebergehende in gut gekühlter Vorlage; oder man bringt in ein cylindrisches Gefäss rauchende Salpetersäure, schichtet darauf Wasser und darauf endlich Weingeist und lässt an einem kühlen Orte 2 bis 3 Tage stehen, der oben aufschwimmende Salpetrigsäureäther wird mit einer Pipette abgenommen; oder man bringt in einen Kolben gleiche Theile Weingeist und Salpetersäure und dazu Kupferfeile, verbindet denselben erst mit einer Flasche, die Wasser enthält, dann mit einem Chlorcalciumrohr und condensirt den Salpetrigsäureäther, der sich fast ohne Anwendung äusserer Wärme entwickelt, in mit Eis gekühlten Gefässen.

Er ist eine schwach gelbliche, nach Aepfeln riechende und stechend schmeckende Flüssigkeit, die sich leicht entzünden lässt und mit weisser Flamme brennt; sie siedet bei 21°, die Dampfdichte ist 2,627. Beim Verdunsten wird so viel Wärme gebunden, dass der Aether auf ein gleiches Maass Wasser gegossen beim Daraufblasen das Wasser gefrieren macht. Er löst sich in 48 Thl. Wasser, in Weingeist und Aether in jedem Verhältniss. — Beim Aufbewahren, namentlich in Berührung mit Wasser oder alkalischen Flüssigkeiten, zersetzt er sich unter Bildung von Aepfelsäure. Durch ein rothglühendes Rohr geleitet zerlegt er sich in Cyanammonium, kohlensaures Ammoniak, ein öliges Product, Stickgas, Stickoxyd, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff und Kohle; mit Platinschwamm bei einer Temperatur über 400° in Berührung entstehen Methylwasserstoff, Kohlenoxyd, Blausäure, Ammoniak und Kohle; concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn mit Aufbrausen; Schwefelammonium zersetzt ihn mit Heftigkeit unter Bildung von Weingeist, Ammoniak, Wasser und Schwefel,

$$\underset{\text{Salpetrigsäure-äther}}{C_2H_5NO_4} + 6HS = \underset{\text{Weingeist.}}{C_2H_6O_2} + NH_3 + 2HO + 6S.$$

Eine Eisenvitriollösung färbt er schwarz; Schwefel und Phosphor löst er in geringer Menge.

§. 289. Knallsäure $C_2H_2N_2O_4$. Im freien Zustande ist sie nicht bekannt. Das Silber oder Quecksilbersalz erhält man, wenn Alkohol und Salpetersäure mit Silber oder Quecksilber erwärmt werden, oder auch das Silbersalz durch Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung des salpetersauren Silberoxyds. Aus diesen beiden knallsauren Salzen werden die übrigen dargestellt. Die Knallsäure ist zweibasisch und die Salze explodiren heftig wenn man sie erwärmt oder darauf schlägt; wahrscheinlich enthalten sie NO_2 und NO_4 und verdanken diesen Verbindungen die Eigenschaft zu explodiren.

Knallsaures Silberoxyd (Knallsilber) $C_2Ag_2N_2O_4$. Ein Thl. Silber wird in 10 Thl. Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. gelöst und in 20 Thl. starken Weingeist gegossen. Die Mischung geräth bei gelindem Erwärmen ins Kochen, worauf man sie vom Feuer entfernt; es scheiden sich beim Erkalten

kleine glänzende Nadeln des Salzes ab. — Bis 130° können sie ohne Zersetzung erhitzt werden, in höherer Temperatur und beim Reiben oder Stossen mit einem harten Körper explodiren sie heftig; mengt man sie mit andern Körpern, z. B. schwefelsaurem Kali, so zersetzen sie sich in der Hitze ohne Explosion in Kohlensäure, Stickgas, Silber und Cyansilber.

$$2(C_2Ag_2N_2O_4) = 2CO_4 + 2N + 2(CNAg) + 2Ag.$$
2 Aeq. Knallsilber 2 Aeq. Cyansilber.

Auch das Gemenge mit Kupferoxyd verbrennt ruhig.

Das knallsaure Silberoxyd löst sich in 36 Thl. heissem, weit weniger in kaltem Wasser. In Chlorgas explodirt es; das feuchte Salz bildet damit Chlorsilber und ein schweres, heftig riechendes Oel; mit Salpetersäure gekocht entstehen salpetersaures Ammoniak und salpetersaures Silberoxyd, mit verdünnter Schwefelsäure Blausäure und Ammoniak, mit Salzsäure entwickelt sich der Geruch nach Blausäure und Chlorsilber wird gefällt.

Schwefelwasserstoffwasser zerlegt es in Schwefelsilber und Cyansäure,

$$C_2Ag_2N_2O_4 + 2HS = 2AgS + 2(CNHO_2).$$
Knallsilber Cyansäure.

Ueberschüssiger Schwefelwasserstoff bildet Schwefelsilber, Sulfocyansäure und Wasser.

$$C_2Ag_2N_2O_4 + 6HS = 2AgS + 2(CNHS_2) + 4HO.$$
Knallsilber Sulfocyansäure.

Schwefelalkalien in unzureichender Menge fällen die Hälfte des Silbers als Schwefelsilber und in der Lösung bleibt ein knallsaures Doppelsalz; überschüssiges Schwefelalkali scheint in der Kälte ein knallsaures Alkali zu bilden, das aber beim Verdunsten der Lösung zersetzt wird.

Wässrige Lösungen der fixen Alkalien und Chloralkalien fällen nur die Hälfte des Silbers als Silberoxyd oder Chlorsilber und in der Lösung bleibt ein knallsaures Doppelsalz.

Kupfer und Quecksilber mit Knallsilber und Wasser gekocht scheiden alles Silber aus und in der Lösung bleibt knallsaures Kupferoxyd oder Quecksilberoxyd; Zink fällt nur die Hälfte des Silbers und es entsteht knallsaures Silber-Zinkoxyd.

Saures knallsaures Silberoxyd fällt auf Zusatz von nicht überschüssiger Salpetersäure zur Lösung eines knallsauren Silberoxyd-Alkalis als weisses Pulver und kann aus heissem Wasser krystallisirt erhalten werden; mit Silberoxyd gekocht entsteht wieder das neutrale Salz.

Knallsaures Silberoxyd-Ammoniak. Weisses, krystallinisches, heftig explodirendes Pulver, das sich beim Erkalten einer Lösung des knallsauren Silberoxyds in heissem Ammoniak abscheidet.

Knallsaures Silberoxyd-Kali. Zu einer kochenden Chlorkaliumlösung wird so lange Knallsilber gefügt, als noch Chlorsilber gefällt wird; aus dem Filtrat scheiden sich glänzende Blättchen des Doppelsalzes ab, die leicht explodiren.

Die Doppelsalze des knallsauren Silberoxyds mit Natron, Baryt, Kalk, Strontian, Magnesia sind krystallisirende und leicht detonirende Verbindungen.

Knallsaures Silberoxyd-Zinkoxyd und Silberoxyd-Quecksilberoxyd erhält man beim Kochen des neutralen Silbersalzes mit Wasser und Zink oder Quecksilber in Krystallen.

Knallsaures Quecksilberoxyd (Knallquecksilber) ($C_2Hg_2N_2O_4$). Quecksilber oder Quecksilberoxyd erhitzt man mit concentrirter Salpetersäure und Alkohol. (1 Thl. Quecksilber, 12 Thl. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. und 11 Thl. Alkohol; in der Mutterlauge des Knallquecksilbers ist die Homolactinsäure §. 156.) Weisse seidenglänzende Nadeln, wenig löslich in kaltem, mehr in heissem Wasser. Das trockne Salz explodirt bei 186° oder durch den

Stoss, oder mit concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure berührt, oder durch den electrischen Funken.

Verdünnte Schwefelsäure zerlegt es ohne Explosion, wobei Wärme und Gas frei werden; Salpetersäure bildet beim Erhitzen Essigsäure und Kohlensäure; verdünnte Salzsäure verwandelt es in Sublimat und andere Producte. Schwefelwasserstoff zerlegt es in Schwefelquecksilber, Sulfocyansäure und Wasser. Kochende Alkalien fällen nur einen Theil des Quecksilbers als Oxyd und das Filtrat liefert beim Erkalten Krystalle explodirender Doppelsalze; die Lösung des Knallquecksilbers in heissem Ammoniak setzt beim Erkalten explodirende Krystalle ab, nach längerem Kochen ein gelbes, nicht explodirendes Pulver. Kupfer, Zink und Silber mit dem Knallquecksilber und Wasser gekocht fällen alles Quecksilber und bilden Knallkupfer, Knallzink und Knallsilber.

Knallsaures Zinkoxyd (Knallzink). Ein Theil des Knallquecksilbers bringt man unter Wasser mit 2 Thl. Zink zusammen und überlässt die Flüssigkeit, wenn alles Quecksilber gefällt ist, der freiwilligen Verdunstung. Rhombische Tafeln, bei 192°, durch den Stoss und mit concentrirter Schwefelsäure berührt heftig explodirend. Verdampft man die Lösung des Knallzinks in gelinder Wärme, so erhält man gelbliche Krusten, die in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich sind, die nicht bei Berührung mit Schwefelsäure und in höherer Temperatur schwächer detoniren, als die Krystalle.

Saures knallsaures Zinkoxyd stellt man aus dem neutralen durch Fällen mit Barytwasser, Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Abscheiden des Baryts aus dem Filtrat (welches knallsauren Zinkoxyd-Baryt enthält) mit der genau hinreichenden Menge Schwefelsäure dar. Die Lösung riecht nach Blausäure, schmeckt erst süss, dann adstringirend; der Geruch verschwindet allmälig und ein gelbes Pulver scheidet sich ab; durch Neutralisation mit Oxyden erhält man knallsaure Doppelsalze, die zwischen 175° und 230° explodiren, fast alle in Wasser löslich sind und salpetersaures Silberoxyd fällen.

Leicht löslich und krystallisirbar sind die Doppelsalze des **knallsauren Zinkoxyds** mit **Ammoniak, Kali, Natron, Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, Thonerde, Chromoxyd**; schwerer löslich sind die Doppelsalze mit **Bleioxyd, Kobaltoxyd** und **Nickeloxyd**.

Knallsaurer Zinkoxyd-Baryt giebt mit **Chlorgold** einen braunen, explodirenden Niederschlag und das Filtrat beim Verdunsten metallisches Gold und explodirende Prismen; mit **schwefelsaurem Platinoxyd** einen braunen, explodirenden Niederschlag, das Filtrat beim Verdunsten bräunliche, stark detonirende Prismen.

Knallsaures Zinkoxyd-Palladium ist ein brauner, explodirender Niederschlag.

Knallsaures Kupferoxyd. Knallsaures Quecksilberoxyd wird mit Kupfer und Wasser gekocht; aus der heiss filtrirten Flüssigkeit setzen sich grüne, in heissem Wasser schwer lösliche, stark explodirende Krystalle ab. — Bei Anwendung des knallsauren Silberoxyds erhält man blaugrüne, schwächer explodirende Krystalle. Versetzt man die vom ausgeschiedenen Silber abgegossene Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak und dann mit Schwefelwasserstoff, so wird Schwefelkupfer gefällt und in der Lösung sind Sulfocyansäure und Harnstoff.

$$2\,[C_2\,Cu\,(N\,H_4)\,N_2\,O_4] + 2\,H\,S = 2\,[C_2\,H\,(N\,H_4)\,N_2\,O_4] + 2\,Cu\,S;$$

Knallsaures Kupferoxyd-Ammoniak — Saures knallsaures Ammoniak

$$C_2\,H\,(N\,H_4)\,N_2\,O_4 = C\,N\,H\,O_2 + C\,N_2\,H_4\,O_2;$$

Saures knallsaures Ammoniak — Cyansäure — Harnstoff

$$C\,N\,H\,O_2 + 2\,H\,S = C_2\,N\,H\,S_2 + 2\,H\,O.$$

Cyansäure — Sulfocyansäure.

Knallsaures Kupferoxyd-Kali wird in Lösung bei Digestion des knallsauren Silberoxyd-Kalis mit Kupfer erhalten.

Salpetersäure-Aethyläther $C_2H_5NO_6$.

§. 290. Salpetersäure wird mit Weingeist und etwas Harnstoff destillirt. — Auf 1 Vol. Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. nimmt man 2 Vol. Alkohol und 1 bis 2 Grm. salpetersauren Harnstoff; man darf nicht mehr als 120 — 150 Grm. der Mischung destilliren, um Explosionen zu vermeiden. Das Destillat wird mit Wasser und etwas Kali gewaschen und mit Chlorcalcium entwässert.

Angenehm riechendes und süss schmeckendes Liquidum, das bei 85⁰ siedet und mit weisser Flamme brennt; der Dampf über seinen Siedepunkt erhitzt explodirt. In Wasser ist es unlöslich, in Weingeist löslich. — Concentrirte Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Chlor zersetzen den Salpetersäureäther, Jod löst sich mit violetter Farbe darin auf.

Mit weingeistigem Schwefelammonium destillirt entsteht Aethylsulfhydrat,

$$\underset{\text{Salpetersäure-äther}}{C_2H_5NO_6} + 10HS = \underset{\text{Aethylsulf-hydrat.}}{C_2H_6S_2} + NH_3 + 6HO + 8S.$$

Salpetersäureäther mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, $C_2H_5NO_6 + NHgO_6, 2HgO$, scheidet sich als weisses, krystallinisches Pulver ab, wenn man eine concentrirte saure Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Weingeist erwärmt: es ist unlöslich in Wasser und Alkohol, und zersetzt sich mit Heftigkeit beim Erhitzen. In Salzsäure löst es sich, mit Kalilauge gekocht wird es schwarz, zersetzt sich aber nur zum Theil, ähnlich wirkt Ammoniak; Schwefelwasserstoff bildet Schwefelquecksilber und ein wie Aethylsulfhydrat riechendes Produkt.

Borsäure-Aethyläther $C_6H_{15}BO_6$.

§. 291. Chlorbor wird von absolutem Alkohol unter Wärmeentwickelung absorbirt und an der Oberfläche scheidet sich nach einiger Zeit eine leichte Flüssigkeit ab, die man durch Destillation mit eingesenktem Thermometer reinigt. — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, angenehm riechend und gewürzhaft bitter schmeckend; sie siedet bei 119⁰, die Dampfdichte ist 5,14; sie wird von Alkohol und Aether leicht, von Wasser unter Abscheidung von Borsäure gelöst; sie brennt mit grüner Flamme.

Der in der Retorte bei Rectification des rohen Aethers bleibende Rückstand, nachdem die Temperatur auf 125⁰ gestiegen ist, erstarrt nach dem Erkalten zu einer glasigen, festen Masse, welche ein Borsäureäthyläther mit grösserem Gehalt an Borsäure als vorige Verbindung ist.

Wasserfreie gepulverte Borsäure erwärmt sich beim Uebergiessen mit absolutem Alkohol; wird alles unter 110⁰ Siedende abdestillirt, der Rückstand mit Aether ausgezogen und der Aether im Wasserbade wieder entfernt, so bleibt ein syrupartiges Liquidum von der Zusammensetzung der oben erwähnten glasigen Masse. Erwärmt man sie längere Zeit im trocknen Luftstrome auf 100⁰, so findet bedeutender Gewichtsverlust statt, indem ein anders zusammengesetzter Borsäure-Aethyläther zurückbleiben soll. — Wird der syrupartige Borsäureäther in absolutem Alkohol gelöst, so soll sich Borsäure abscheiden und ein leicht bewegliches Liquidum entstehen.

Kieselsäure-Aethyläther $C_8H_{20}Si_4O_8$.

§. 292. Absoluter Alkohol wird zu Chlorsilicium getropft, wobei unter Temperaturerniedrigung sich reichlich Salzsäure entwickelt; man

destillirt und sammelt das zwischen 165° und 166° Siedende. — Farbloses, angenehm ätherisch riechendes Liquidum, mit weisser Flamme unter Abscheidung von Kieselsäure brennend, bei 165° siedend; die Dampfdichte ist 7,32. In Wasser ist der Kieselsäureäther unlöslich, wird aber davon nach und nach unter Abscheidung von Kieselsäure zerlegt; die fixen Alkalien und Ammoniak lösen ihn unter Zersetzung.

Lässt man Chlorsilicium auf wasserhaltigen Weingeist einwirken, so bilden sich Kieselsäureäther von anderer Zusammensetzung. Die eine Verbindung ($C_2 H_5 Si_2 O_3$?) ist ein farbloses, bei 350° siedendes Liquidum von schwachem Geruch, das mit Wasser in Berührung Kieselsäure abscheidet. Lässt man diesen Aether längere Zeit in feuchter Luft stehen, so wird die sich ausscheidende Kieselsäure durchsichtig, glänzend und so hart, dass sie Glas ritzt. Destillirt man ihn mit etwas wässrigem Alkohol und unterbricht die Destillation, wenn der Rückstand klebrig wird, so erstarrt dieser beim Erkalten zu einer gelblichen Masse ($C_2 H_5 Si_4 O_5$?) von glasigem Bruch, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich ist und bei 100° weich wird; bei der Destillation zerlegt sie sich in vorige Verbindung und Kieselsäure.

Aethylphosphorige Säure $C_2 H_7 P O_6$.

§. 293. In abgekühlten wasserhaltigen Weingeist tropft man unter beständiger Abkühlung von aussen Phosphorchlorür, entfernt Salzsäure und Chloräthyl durch gelindes Erwärmen und sättigt mit kohlensaurem Baryt; die vom phosphorigsauren Baryt filtrirte Flüssigkeit dampft man im Vacuum ein und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, der beim Verdunsten wieder im leeren Raum den äthylphosphorigsauren Baryt als nicht krystallisirende Masse hinterlässt. Die aus dem Barytsalz mit Schwefelsäure abgeschiedene äthylphosphorige Säure zersetzt sich leicht. Von den Salzen ist bis jetzt nur das Bleisalz in Krystallen erhalten.

Aethylphosphorigsaures Kali, aus dem Barytsalz mit schwefelsaurem Kali darzustellen, verwandelt sich im leeren Raum in einen nicht krystallisirenden Syrup.

Aethylphosphorigsaurer Baryt bildet eine weisse, brüchige und zerfliessliche Masse, leicht löslich in Alkohol. Die concentrirte Lösung zersetzt sich unter Abscheidung von Krystallen in sauren phosphorsauren Baryt. Das trockne Salz bläht sich beim Erhitzen auf und entwickelt Kohlenwasserstoffe und Phosphorwasserstoff.

Aethylphosphorigsaures Bleioxyd $C_2 H_6 Pb P O_6$. Glänzende Blättchen, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Das trockne Salz hält sich unverändert, die Lösung zersetzt sich mit der Zeit.

Aethylphosphorigsaures Kupferoxyd trocknet im leeren Raum zu einer weichen blauen Masse ein, die an der Luft zerfliesst und nach und nach metallisches Kupfer ausscheidet.

Phosphorigsäure-Aethyläther $C_6 H_{15} P O_6$.

§. 294. Man tropft in 3 Aeq. abgekühlten absoluten Alkohol 1 Aeq. Phosphorchlorür in kleinen Portionen, oder bringt auf gleiche Weise zu 3 Aeq. in Aether gelöstem Natriumalkoholat 1 Aeq. Phosphorchlorür,

$$3 (C_2 H_5 Na O_2) + P Cl_3 = 3 Na Cl + C_6 H_{15} P O_6;$$

man sammelt den zwischen 188° und 191° siedenden Theil, den man am besten in einer Wasserstoffatmosphäre abdestillirt. — Der Phosphorig-

säure-Aethyläther ist eine unangenehm riechende Flüssigkeit, in Wasser, Alkohol und Aether löslich, an der Luft sich allmälig zersetzend und mit bläulich weisser Flamme brennend. Die Dampfdichte ist 5,763.

Wird 1 Aeq. des Aethers mit Barytwasser, welches 1 Aeq. Baryt enthält, gekocht, so krystallisirt beim Verdunsten ein Salz $C_4 H_{10} Ba P O_6$ heraus; bei Einwirkung von 2 Aeq. Baryt ein Salz, vielleicht $C_2 H_5 Ba_2 P O_6$, und bei überschüssigem Baryt fällt beim Sieden ein weisses Salz, vielleicht $Ba_2 H P O_6$.

Aethylphosphorsäure $C_2 H_7 P O_8$.

§. 295. Gleiche Theile Alkohol und glasiger Phosphorsäure werden erwärmt, nach 24 Stunden mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, zur Entfernung des Alkohols gekocht und noch heiss filtrirt; das beim Erkalten sich abscheidende Barytsalz zerlegt man mit der passenden Menge Schwefelsäure. Auch beim Vermischen des Aethers mit syrupdicker Phosphorsäure entsteht die Aethylphosphorsäure. Nach dem Verdunsten im leeren Raum ist sie ein farbloses, syrupdickes Liquidum, das zuweilen krystallisirt, sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischt und in wässriger Lösung ohne Zersetzung gekocht werden kann; bei der Destillation für sich entwickeln sich erst Aether und Alkohol, nachher brennbare Gase und es bleibt ein kohliger Rückstand. — Die Aethylphosphorigesäure ist zweibasisch und ihre Salze sind nach der Formel $C_2H_5M_2PO_8$ $\left(\begin{matrix}C_2 H_5 P O_4 \\ M_2\end{matrix}\right\} O_4 \text{ ?}\Big)$ zusammengesetzt.

Aethylphosphorsaures Kali und Natron sind zerfliesslich und krystallisiren schwierig.

Aethylphosphorsaurer Baryt $C_2 H_5 Ba_2 P O_8 + 12$ aq. krystallisirt in Blättchen, die sich bei 40° am reichlichsten in Wasser lösen; in Alkohol und Aether ist er unlöslich; bei 120° verliert das Salz sein Krystallwasser.

Aethylphosphorsaurer Kalk bildet kleine, in Wasser schwierig lösliche Blättchen.

Aethylphosphorsaures Bleioxyd $C_2 H_5 Pb_2 P O_8$ wird durch das Barytsalz aus einer Bleilösung gefällt und ist sehr schwer löslich.

Aethylphosphorsaures Silberoxyd bildet kleine, schwer lösliche Krystalle.

§. 296. Aethylschwefelphosphorsäure. Nur einige Salze dieser Säure sind bekannt. Sie bildet sich bei Einwirkung von Weingeist auf Phosphorsulfochlorid. Das Barytsalz $C_2 H_5 Ba_2 P S_2 O_6$ krystallisirt. Das Natron- und Kalisalz entstehen bei Zersetzung des Phosphorsulfochlorids mit weingeistiger Kali- oder Natronlösung; sie sind leicht löslich in Wasser.

Biäthylphosphorsäure $C_4 H_{11} P O_8$.

§. 297. Phosphorsäureanhydrid löst sich unter Wärmeentwickelung in wasserfreiem Alkohol oder Aether; nach dem Verdünnen mit Wasser neutralisirt man mit kohlensaurem Bleioxyd, filtrirt vom phosphorsauren und äthylphosphorsauren Salz und verdunstet zur Krystallisation; mit Schwefelwasserstoff scheidet man aus dem Bleisalz die Biäthylphosphorsäure, die nach dem Verdunsten im leeren Raum als syrupartige Masse zurückbleibt.

Die Säure ist einbasisch, ihre Salze sind in Wasser löslich und nach der Formel $C_4 H_{10} M P O_8$ $\left(\begin{matrix} C_4 H_{10} P O_6 \\ M \end{matrix}\right\} O_2 ?\left.\right)$ zusammengesetzt. Beim Erhitzen zerlegen sie sich in äthylphosphorsaures Salz und Phosphorsäureäther,

$$2 (C_4 H_{10} Pb P O_8) = C_6 H_{15} P O_8 + C_2 H_5 Pb_2 P O_8.$$

2 Aeq. Biäthylphosphorsaures Bleioxyd — Phosphorsäureäther — Aethylphosphorsaures Bleioxyd.

Biäthylphosphorsaurer Kalk $C_4 H_{10} Ca P O_8$. In Wasser leicht lösliche Nadeln.

Biäthylphosphorsaures Bleioxyd $C_4 H_{10} Pb P O_8$. Seidenglänzende krystallinische Gruppen, in Wasser und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich. Es schmilzt bei 180°, erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch und zersetzt sich bei 190° wie oben angegeben ist.

Phosphorsäure-Aethyläther $C_6 H_{15} P O_8$.

§. 298. Durch Erhitzen des biäthylphosphorsauren Bleioxyds auf 190° dargestellt, ist es eine bei 101° siedende, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche ölige Flüssigkeit. Jodäthyl zerlegt das phosphorsaure Silberoxyd im Wasserbade vollständig; die Masse wird mit Aether ausgezogen, dieser abdestillirt, der Rückstand auf 160° erhitzt und dann im leeren Raum bei 140° destillirt; der übergehende Phosphorsäureäthyläther ist eine farblose, in Wasser unter Zersetzung lösliche Flüssigkeit, die mit weisser Flamme brennt.

Pyrophosphorsäure-Aethyläther ($C_4 H_{10} P O_7$?) entsteht beim Erhitzen des pyrophosphorsauren Silberoxyds mit Jodäthyl auf 100°; man zieht mit Aether aus, verdunstet diesen und trocknet durch Erhitzen im leeren Raum auf 140°; es bleibt eine zähe Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack, die sich in Wasser, Alkohol und Aether löst, von Kali unter Bildung eines krystallisirbaren, zerfliesslichen Salzes zersetzt wird und mit weisslicher Flamme brennt.

Ueberchlorsäure-Aethyläther $C_2 H_5 Cl O_8$.

§. 299. In einer kleinen Retorte werden höchstens 4 Grm. eines Gemisches von überchlorsaurem Baryt und äthylschwefelsaurem Kali im Oelbade bis auf 171° erhitzt und der unter dem überdestillirten Wasser abgeschiedene Aether mit Papier aufgezogen und in absolutem Alkohol gelöst, woraus er durch Wasser wieder gefällt werden kann. — Er ist eine angenehm riechende, erst süss, dann brennend schmeckende Flüssigkeit, die in Alkohol löslich, in Wasser unlöslich ist. Er ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher er beim Erwärmen, beim Reiben oder Stossen explodirt, weshalb bei seiner Darstellung die grösste Vorsicht angewandt werden muss. In weingeistiger Lösung lässt er sich ohne Gefahr aufbewahren und die Lösung brennt ohne Explosion.

Aethylkohlensäure $C_3 H_6 O_6$.

§. 300. Nur das Kalisalz $C_3 H_5 K O_6$ ist bekannt, welches sich beim Einleiten von Kohlensäure in eine kalt gehaltene Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol zugleich mit kohlensaurem und saurem kohlensaurem Kali abscheidet; man zieht den Niederschlag mit absolutem

Alkohol aus und versetzt den Auszug mit Aether, wodurch das äthylkohlensaure Kali in glänzenden Blättchen gefällt wird. Es brennt mit Flamme, giebt bei der Destillation brennbares Gas und geringe Mengen einer ätherischen Flüssigkeit und zerlegt sich mit Wasser in Berührung in Weingeist und saures kohlensaures Kali.

Kohlensäure-Aethyläther $C_5H_{10}O_6$.

§. 301. Er entsteht durch wechselseitige Zersetzung aus Jodäthyl und kohlensaurem Silberoxyd, durch Destillation von äthylkohlensaurem mit äthylschwefelsaurem Kali, bei Einwirkung des Chlorcyans auf Alkohol und des Kaliums auf Oxalsäureäther,

$$2(C_6H_{10}O_8) + 2K = C_5H_{10}O_6 + 2(C_2H_5KO_2) + 3CO_2.$$

Oxaläther — Kohlensäureäther — Kaliumalkoholat.

In Oxaläther, der auf 130° erwärmt ist, trägt man so lange in kleinen Stückchen Kalium oder Natrium, als sich noch Kohlenoxyd entwickelt, löst nach dem Erkalten den rothbraunen Rückstand in Wasser, nimmt den aufschwimmenden Kohlensäureäther ab, trocknet ihn mit Chlorcalcium und rectificirt über etwas Kalium.

Farblose, ätherisch riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit, die bei 125° ohne Zersetzung siedet und deren Dampfdichte 4,09 ist; sie brennt mit blauer Flamme, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Bei Einwirkung des Chlors entsteht zuerst im zerstreuten Licht:

Bichlorkohlensäureäther $C_5H_6Cl_4O_6$, bei dessen Darstellung man die Flüssigkeit zuletzt im Wasserbade erwärmen muss. Er ist ein farbloses, süsslich riechendes Liquidum, das nicht in Wasser, leicht in Alkohol löslich ist und sich bei der Destillation zersetzt. Lässt man auf den Bichlorkohlensäureäther das Chlor im Sonnenlicht einwirken, so entsteht:

Perchlorkohlensäureäther $C_5Cl_{10}O_6$, eine krystallinische Masse, welche man durch Pressen zwischen Papier, Abspülen mit wenig Aether und Trocknen im leeren Raume reinigt. Er erscheint dann in kleinen weissen Nadeln, von schwachem Geruch, bei 86°—88° schmelzend, bei 65°—63° wieder krystallinisch erstarrend und in höherer Temperatur theils unverändert destillirend, theils sich in Kohlensäure, Trichloracetylchlorür und Perchlorelaylchlorür zersetzend,

$$C_5Cl_{10}O_6 = CO_4 + C_2Cl_4O_2 + C_2Cl_6;$$

Perchlorkohlensäureäther — Trichloracetylchlorür — Perchlorelaylchlorür

in Alkohol gelöst verwandelt er sich in Kohlensäureäther, Trichloressigsäureäther und Salzsäure,

$$C_5Cl_{10}O_6 + 4C_2H_6O_2 = C_5H_{10}O_6 + 2(C_4H_5Cl_3O_4) + 4HCl;$$

Perchlorkohlensäureäther — Weingeist — Kohlensäureäther — Trichloressigsäureäther

Kalilauge bildet mit ihm beim Erwärmen kohlensaures und ameisensaures Kali und Chlorkalium,

$$C_5Cl_{10}O_6 + 14HO = 3CO_4 + 2(CH_2O_4) + 10HCl.$$

Perchlorkohlensäureäther — Ameisensäure.

Gasförmiges Ammoniak zerlegt ihn mit Heftigkeit unter Bildung von Salmiak, Trichloracetamid und anderer Producte; wässriges Ammoniak zersetzt ihn unter Zischen in Salmiak, kohlensaures und ameisensaures Ammoniak, Trichloracetamid u. s. w.

Kohlensäure-Aethyl-Methyläther $C_4H_8O_6$.

§. 302. Es ist ein farbloses Liquidum, das durch Destillation von äthylkohlensaurem Kali mit methylschwefelsaurem Kali gewonnen wird.

Chlorkohlensäure-Aethyläther $C_3H_5ClO_4\left[\begin{matrix}C_3H_5O_4\\Cl\end{matrix}\right\}?\Big]$.

§. 303. Carbonylchlorür leitet man in Alkohol und rectificirt das Product über Chlorcalcium; derselbe Aether bildet sich bei Einwirkung des Alkohols auf Perchlorameisensäure-Aethyläther und Perchloroxalsäure-Methyläther,

$$C_3Cl_6O_4 + 2C_2H_6O_2 = C_3H_5ClO_4 + C_4H_5Cl_3O_4 + 2HCl;$$

Perchlorameisensäure-Aethyläther; Chlorkohlensäureäther; Trichloressigsäureäther.

$$C_4Cl_6O_8 + 4C_2H_6O_2 = 2(C_3H_5ClO_4) + C_6H_{10}O_8 + 4HCl.$$

Perchloroxalsäure-Methyläther; Chlorkohlensäureäther; Oxalsäureäther.

Farblose Flüssigkeit, deren Dampf die Augen zu Thränen reizt, und die bei 74° siedet; die Dampfdichte ist 3,823. Von kaltem Wasser wird sie nicht gelöst, von heissem Wasser zersetzt, von Ammoniak in Salmiak und Carbaminsäure-Aethyläther zerlegt.

Carbaminsäure-Aethyläther (Urethan)

$$C_3H_7NO_4\left(\begin{matrix}NH_2(CO_2)\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2 \text{ oder } N\left\{\begin{matrix}C_2H_3O_4\\H\\H\end{matrix}\right.?\Big).$$

§. 304. Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung des Ammoniaks auf Kohlensäureäther oder Chlorkohlensäureäther, oder der Cyansäure oder des Chlorcyans auf Alkohol:

$$NH_3 + C_5H_{10}O_6 = C_3H_7NO_4 + C_2H_6O_2;$$

Kohlensäure-Aethyläther; Alkohol

$$NH_3 + C_3H_5ClO_4 = C_3H_7NO_4 + NH_4Cl;$$

Chlorkohlensäureäther

$$C_2H_6O_2 + CHNO_2 = C_3H_7NO_4;$$

Alkohol; Cyansäure

$$2(C_2H_6O_2) + CClN_2 = C_3H_7NO_4 + C_2H_5Cl.$$

Alkohol; Chlorcyan; Chloräthyl.

Kohlensäureäther lässt man mit Ammoniak stehen, bis er vollständig gelöst ist und verdunstet im leeren Raum; Chlorkohlensäureäther löst sich unter heftiger Wärmeentwickelung in Ammoniak, die zur Trockne gebrachte Masse wird destillirt; wässriger Weingeist wird mit Chlorcyan gesättigt und in einem verschlossenen Gefässe einige Zeit auf 100° erwärmt; es scheidet sich Salmiak aus, von welchem man die Flüssigkeit abgiesst und destillirt, wobei zuerst Chloräthyl, dann Alkohol, Kohlensäureäther und zuletzt Urethan übergehen.

Grosse durchsichtige Krystalle, die unter 100° schmelzen, bei 180° destilliren, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind; die Dampfdichte ist 3,14. Das feuchte Urethan entwickelt beim Erhitzen viel Ammoniak.

§. 305. Aethylcarbaminsäure $C_3H_7NO_4$ ist nicht isolirt bekannt. Die Aethylaminverbindung $C_5H_{14}N_2O_4\left(\begin{matrix}NH(C_2H_5)(CO_2)\\ C_2H_8N\end{matrix}\right\}O_2\Big)$ bildet sich bei Vereinigung der trocknen Kohlensäure mit Aethylamin; sie ist weiss und pulverig, löslich in Wasser, und fällt erst nach einiger Zeit aus Chlorbarium kohlensauren Baryt.

Aethylcarbaminsäure-Aethyläther $C_5H_{11}NO_4$ $\left(\begin{matrix}NH(C_2H_5)(CO_2)\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2\Big)$ bildet sich beim Erwärmen von Alkohol mit Cyansäureäther auf 100°,

$$\underset{\text{Cyansäure-Aethyläther}}{C_3H_5NO_2} + \underset{\text{Weingeist.}}{C_2H_6O_2} = C_5H_{11}NO_4.$$

Er ist eine ölige, dem Kohlensäureäther ähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 172°—174° siedet, und durch Kali in Kohlensäure, Aethylamin und Weingeist zerlegt wird,

$$C_5H_{11}NO_4 + 2KHO_2 = CK_2O_6 + \underset{\text{Aethylamin}}{C_2H_7N} + \underset{\text{Weingeist.}}{C_2H_6O_2}.$$

Schwefeläthylkohlensäure $\left(C_3H_6O_4S_2 = \begin{matrix}C_3H_5O_4\\ H\end{matrix}\right\}S_2\Big)$.

§. 306. Die isolirte Säure ist unbekannt. Das Kalisalz erhält man durch Einwirkung von Kalihydrat oder Schwefelkalium auf den Aether der Schwefeläthylkohlensäure,

$$\underset{\text{Schwefeläthylkohlensäureäther}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5O_4\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2} + KHO_2 = \underset{\text{Schwefeläthylkohlensaures Kali}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5O_4\\ K\end{matrix}\right\}S_2} + \underset{\text{Weingeist}}{C_2H_6O_2};\ ^{*)}$$

$$\underset{\text{Schwefeläthylkohlensäureäther}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5O_4\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2} + KHS_2 = \underset{\text{Schwefeläthylkohlensaures Kali}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5O_4\\ K\end{matrix}\right\}S_2} + \underset{\text{Aethylsulfhydrat}}{C_2H_6S_2};$$

oder von Kalihydrat auf den Aether der Aethylschwefelkohlenstoffsäure,

$$\underset{\text{Aethylschwefelkohlenstoffäther}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5S_4\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2} + KHO_2 = \underset{\text{Schwefeläthylkohlensaures Kali}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5O_4\\ K\end{matrix}\right\}S_2} + \underset{\text{Aethylsulfhydrat}}{C_2H_6S_2};$$

oder beim Einleiten von Kohlensäure in eine weingeistige Lösung des Kaliumsulfäthyl (§. 277),

$$\underset{\text{Kaliumsulfäthyl}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ K\end{matrix}\right\}S_2} + CO_4 = \underset{\text{Schwefeläthylkohlensaures Kali.}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5O_4\\ K\end{matrix}\right\}S_2}.$$

*) Gleichzeitig entstehen noch secundäre Producte, kohlensaures Kali und Kaliumsulfhydrat.

Lange Nadeln oder farblose glänzende Prismen, leicht löslich in Wasser, aber nicht zerfliesslich; die wässrige Lösung zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Tagen, beim Kochen sogleich in kohlensaures Kali, Schwefelkalium, Weingeist und Aethylsulfhydrat; Säuren bewirken eine ähnliche Zersetzung.

Aus der Lösung des Kalisalzes fällt essigsaures Bleioxyd ein weisses, krystallinisches Bleisalz: $\left.\begin{matrix}\text{Є}_3 \text{H}_5 \text{O}_4 \\ \text{Pb}\end{matrix}\right\} \text{S}_2$, salpetersaures Silberoxyd weisse Flocken des Silbersalzes.

Die weingeistige Lösung des Kalisalzes mit Jod bis zum Erscheinen einer braunen Färbung, dann mit Wasser versetzt, scheidet ein Persulfid in Oeltropfen ab,

$$2\,(\text{Є}_3\,\text{H}_5\,\text{K}\,\text{O}_4\,\text{S}_2) + 2\,\text{J} = 2\,\text{K}\,\text{J} + \text{Є}_6\,\text{H}_{10}\,\text{O}_8\,\text{S}_4.$$

Dieses ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether, liefert beim Erhitzen erst einen angenehm riechenden Aether, dann stechende Dämpfe und lässt einen schwefelhaltigen Rückstand; weingeistiges Kali verwandelt es in schwefeläthylkohlensaures Kali, Schwefelkalium und Schwefel; Ammoniakgas scheidet aus der ätherischen Lösung Schwefel und hält Schwefeläthyl und Allophansäureäther (§. 309) in Lösung.

Schwefeläthylkohlensäure-Aethyläther $\text{Є}_5\,\text{H}_{10}\,\text{O}_4\,\text{S}_2$ $\left(\left.\begin{matrix}\text{Є}_3 \text{H}_5 \text{O}_4 \\ \text{Є}_2 \text{H}_5\end{matrix}\right\} \text{S}_2\right)$. Er bildet sich aus Chloräthyl und schwefeläthylkohlensaurem Kali, oder in grösserer Menge durch Destillation des Productes, welches Jod aus xanthogensaurem Kali abscheidet (§. 306); man scheidet aus dem Destillat den bei 162° siedenden Theil ab. — Er ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Aethylschwefelkohlenstoffsäure (Xanthogensäure)

$$\text{Є}_3\,\text{H}_6\,\text{S}_4\,\text{O}_2 \left(\left.\begin{matrix}\text{Є}_3 \text{H}_5 \text{S}_4 \\ \text{H}\end{matrix}\right\} \text{O}_2\right).$$

§. 306. Die aus dem Kalisalz mit Schwefelsäure oder Salzsäure abgeschiedene Xanthogensäure ist ein farbloses, stark riechendes Oel, schwerer als Wasser und unlöslich darin; es röthet erst Lackmuspapier und bleicht es dann, treibt die Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien aus, ist leicht entzündlich, geräth bis 24° erwärmt ins Kochen und zerlegt sich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff,

$$\text{Є}_3\,\text{H}_6\,\text{S}_4\,\text{O}_2 = \text{Є}_2\,\text{H}_6\,\text{O}_2 + \text{Є}\,\text{S}_4.$$

Die Salze mit alkalischer Basis sind löslich in Wasser; sie zerlegen sich beim Erhitzen in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, ein schwefelhaltiges Oel (Xanthogenöl), Kohle und eine Schwefelverbindung.

Xanthogensaures Ammoniak ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Xanthogensaures Kali $\text{Є}_3\,\text{H}_5\,\text{K}\,\text{S}_4\,\text{O}_2$. Zu absolutem Alkohol fügt man überschüssiges kaustisches Kali und Schwefelkohlenstoff, bringt die sogleich

sich ausscheidenden Krystalle auf ein Filter und wäscht sie mit Aether. — Farblose, seidenglänzende Nadeln, in Wasser und Weingeist, jedoch nicht in Aether löslich; die wässrige Lösung zersetzt sich über 50°:

$$2\,(C_3H_5KS_4O_2) + 4\,HO = CK_2S_6 + 2\,(C_2H_6O_2) + 2\,HS + CO_4;$$

Kalium-sulfocarbonat; Weingeist.

mit Kalilauge erhitzt, entwickelt sich Aethylsulfhydrat. Das trockene Salz wird erst über 200° zersetzt.

Xanthogensaures Natron $C_3H_5NaS_4O_2$. Nadelförmige Krystalle.

Xanthogensaurer Baryt $C_3H_5BaS_4O_2 + 2\,aq.$ Wasserhelle, sich leicht zersetzende Krystalle.

Xanthogensaures Zinkoxyd ist ein weisses, in Wasser kaum, in verdünntem Weingeist mehr lösliches krystallinisches Pulver.

Xanthogensaures Bleioxyd $C_3H_5PbS_4O_2$. Man löst in Weingeist Kalihydrat und fügt eine äquivalente Menge Schwefelkohlenstoff und Bleioxydhydrat hinzu; nach öfterem Umschütteln hat sich in 6—8 Stunden Schwefelblei abgeschieden, von welchem die Flüssigkeit filtrirt wird; das Filtrat versetzt man so lange mit Wasser, als noch milchige Trübung erfolgt, nach einigen Minuten klärt es sich unter Auscheidung des xanthogensauren Bleioxyds. — Farblose Nadeln, unlöslich in Wasser, Aether und kaltem Alkohol, löslich in heissem Alkohol; Schwefelwasserstoff bildet erst nach einiger Zeit Schwefelblei, Schwefelammonium sogleich; auch beim Kochen mit Wasser oder Kali entsteht Schwefelblei.

Xanthogensaures Kupferoxydul. Aus dem Kalisalze fällt ein Kupferoxydsalz zuerst eine braune (Kupferoxyd) Verbindung, die schnell eine schön gelbe Farbe annimmt und mit warmer concentrirter Salzsäure Kupferchlorür bildet.

Wird zur Lösung des xanthogensauren Kaliums Jod gefügt, so bilden sich Jodkalium und eine Verbindung $C_6H_{10}S_8O_4$, die beim freiwilligen Verdunsten in Krystallen anschiesst,

$$2(C_3H_5KS_4O_2) + 2\,J = 2\,KJ + C_6H_{10}S_8O_4.$$

Xanthogensaures Kali.

Diese Krystalle schmelzen schon durch die Wärme der Hand, besitzen einen sehr haftenden Geruch, sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — Bei 130° zersetzen sie sich unter Entwickelung von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff, Schwefelkohlensäure-Aethyläther, Xanthogensäure-Aethyläther und lassen einen aus Schwefel und einem andern Stoff bestehenden Rückstand. — Mit weingeistigem Kali tritt eine heftige Reaction ein, wobei sich Schwefel, Schwefelkalium, kohlensaures Kali, xanthogensaures Kali und Weingeist bilden. — Kaliumsulfhydratlösung fällt Schwefel, es entwickelt sich Schwefelwasserstoff und in Lösung bleibt xanthogensaures Kali,

$$C_6H_{10}S_8O_4 + 2\,KHS_2 = 2\,(C_3H_5KS_4O_2) + 2\,HS + 2\,S.$$

Xanthogensaures Kali.

Ammoniakgas in die alkoholische Lösung geleitet scheidet Schwefel ab und es bilden sich xanthogensaures Ammoniak und Xanthogenamid,

$$C_6H_{10}S_8O_4 + NH_3 = C_3H_6S_4O_2 + C_3H_7NS_2O_2 + 2\,S.$$

Xanthogensäure; Xanthogenamid.

Salzsäure zerlegt die Verbindung $C_6H_{10}S_8O_4$ nicht.

Xanthogensäure-Aethyläther $€_5 H_{10} S_4 O_2 \left(\begin{matrix} €_3 H_5 S_4 \\ €_2 H_5 \end{matrix}\right\} O_2\Big)$. Xanthogensaures Kali wird mit Chloräthyl zerlegt, oder die eben beschriebene Verbindung $€_6 H_{10} S_4 O_2$ der trocknen Destillation unterworfen.

Gelbliche Flüssigkeit, von süsslichem Geschmack und nicht sehr unangenehmem Geruch, bei 200° siedend, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich.

Weingeistige Kalilösung verwandelt den Aether in schwefeläthylkohlensaures Kali und Aethylsulfhydrat; weingeistiges Kaliumsulfhydrat in xanthogensaures Kali und Aethylsulfhydrat,

$$€_5 H_{10} S_4 O_2 + K H S_2 = \underset{\text{Xanthogensaures Kali}}{€_3 H_5 K S_4 O_2} + \underset{\text{Aethylsulfhydrat.}}{€_2 H_6 S_2}$$

Wässriges Ammoniak ist ohne Wirkung; Ammoniakgas durch die weingeistige Lösung geleitet bildet Schwefelammonium, Schwefeläthyl und Xanthogenamid,

$$2(€_5 H_{10} S_4 O_2) + 2 N H_3 = 2 H S + \underset{\text{Schwefeläthyl}}{€_4 H_{10} S_2} + \underset{\text{Xanthogenamid.}}{2(€_3 H_7 N S_2 O_2)}$$

Xanthogensäure-Methyläther $€_4 H_8 S_4 O_2 \left[\begin{matrix} €_3 H_5 S_4 \\ €H_3 \end{matrix}\right\} O_2\Big]$. Xanthogensaures Kali wird mit methylschwefelsaurem Kali destillirt. Es geht ein gelbliches Liquidum von süssem Geschmack und ätherischem Geruch über, das bei 179° siedet und dessen Dampfdichte 4,652 ist; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Schwefeläthylschwefelkohlenstoffsäure

$$€_3 H_6 S_6 \left[\begin{matrix} C_3 H_5 S_4 \\ H \end{matrix}\right\} S_2\Big].$$

§. 307. Die freie Säure ist unbekannt. Das Kalisalz $€_3 H_5 K S_6$ entsteht beim Vermischen von Schwefelkohlenstoff und Kaliumsulfäthyl unter Wärmeentwickelung. Es ist weiss, in Wasser und Alkohol löslich, giebt mit Silbersalzen, Quecksilbersalzen und Bleisalzen gelbe, mit Kupfersalzen rothe Niederschläge und zerlegt sich bei 100° in einfach Schwefelkalium und ein Oel, vielleicht Schwefelallyl,

$$2(€_3 H_5 K S_6) = \underset{\text{Schwefelallyl.}}{€_6 H_{10} S_2} + 2 K S_5.$$

Schwefeläthylschwefelkohlenstoffsäure - Aethyläther (Aethylsulfocarbonat) $€_5 H_{10} S_6 \left[\begin{matrix} €_3 H_5 S_4 \\ €_2 H_5 \end{matrix}\right\} S_2\Big]$. Eine weingeistige Schwefelkaliumlösung wird mit Schwefelkohlenstoff vermischt und durch die gefällte rothe Flüssigkeit Chloräthyl geleitet; es bilden sich Chlorkaliumkrystalle und auf Zusatz von Wasser scheidet sich Aethylsulfocarbonat ölförmig ab, das man rectificirt und mit Kalilauge und Wasser wäscht. — Gelbliches, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösliches Oel, von süssem Geschmack und lauch-

artigem Geruch; beim Erwärmen färbt es sich roth, zwischen 237⁰ und 240⁰ siedet es und von weingeistigem Schwefelkalium wird es in Aethylsulfhydrat und Kaliumsulfocarbonat zerlegt.

Sulfocarbaminsäure-Aethyläther (Xanthogenamid)

$$C_3H_7NS_2O_2 \left(\begin{matrix} NH_2\,(CO_2) \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S_2\Big)$$

§. 308. Das Xanthogenamid entsteht bei Einwirkung des Ammoniaks auf die weingeistige Lösung des Xanthogensäure-Aethyläthers oder Methyläthers und auf die Verbindung $C_6H_{10}S_8O_4$ (§. 306). — Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung krystallisirt es in grossen Prismen, die in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, bei etwa 36⁰ schmelzen und bei trockner Destillation Aethylsulfhydrat und Cyansäure liefern,

$$C_3H_7NS_2O_2 = C_2H_6S_2 + CHNO_2.$$

Kali und Barytwasser zerlegen es beim Kochen in Alkohol und ein Sulfocyanür,

$$C_3H_7NS_2O_2 = C_2H_6O_2 + \underset{\text{Sulfocyansäure.}}{CHNS_2};$$

Ammoniak bildet bei 150⁰ Kohlensäure, Sulfocyansäure und andre Producte.

Salpetrige Säure erzeugt einen eigenthümlichen Körper $C_6H_{10}N_2S_2O_4$. — Farblose, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln, die beim Kochen der Lösung nicht zersetzt werden, sich aber grösstentheils verflüchtigen; sie schmelzen unter 100⁰, verflüchtigen sich in höherer Temperatur zum Theil unzersetzt; durch Säuren werden sie nicht zersetzt, mit Barytwasser gekocht entweichen Ammoniak und Alkohol und kohlensaurer Baryt wird gefällt.

Wird zu einer Lösung des Xanthogenamids überschüssiger Kupfervitriol und dann Salzsäure gefügt, so scheiden sich glänzende Krystalle (a) $C_3H_7NS_2O_2, CuCl$ ab, die in Wasser und kaltem Alkohol fast unlöslich, in heissem Alkohol löslich sind; beim Kochen der Lösung fällt Schwefelkupfer. — Dieselben Krystalle entstehen zugleich mit der Verbindung $C_6H_{10}N_2S_2O_4$ beim Vermischen einer weingeistigen Xanthogenamidlösung mit Kupferchlorid. — Wird ein Aeq. der Verbindung a in Weingeist gelöst und mit einem Aeq. Xanthogenamid vermischt, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten Krystalle (b) $2(C_3H_7NS_2O_2), CuCl$, die sich in Wasser, leicht in Alkohol lösen. — Durch Zusatz grösserer Mengen Xanthogenamid können die krystallisirenden Verbindungen (c) $3(C_3H_7NS_2O_2), CuCl$ und (d) $4\,(CH_7N_2S_2O_2), Cu_2Cl$ dargestellt werden. — Sie zersetzen sich alle mit der Zeit unter Abscheidung von Schwefelkupfer.

Die heisse weingeistige Lösung der Verbindung c mit Jodkalium vermischt scheidet nach einigen Stunden Krystalle $2(C_3H_7NS_2O_2), CuJ$ und die Mutterlauge beim Verdunsten Krystalle $3\,(C_3H_7NS_2O_2), CuJ$ ab. — Werden heisse concentrirte Lösungen von c und Sulfocyankalium vermischt, so fallen kleine farblose Tafeln $2\,(C_3H_7NS_2O_2), 3(Cy\,CuS_2)$, die beim Verweilen in der Flüssigkeit gelblich und in $C_3H_7NS_2O_2, Cy\,Cu\,S_2$ verwandelt werden.

Cyansäure-Aethyläther $C_3H_5NO_2$.

§. 309. Bei Destillation von aethylschwefelsaurem Kali mit cyansaurem Kali gehen Cyansäure- und Cyanursäure-Aethyläther über. Ersterer ist ein leicht bewegliches, bei 60⁰ siedendes Liquidum, dessen

Dampfdichte 2,4 ist; es riecht heftig und zu Thränen reizend. Wasser zerlegt ihn in Kohlensäure und Diäthylharnstoff,

$$2(C_3 H_5 N O_2) + 2 H O = C_5 H_{12} N_2 O_2 + C O_4.$$
Diäthylharnstoff.

Mit Ammoniak bildet er unter Wärmeentwickelung Aethylharnstoff,

$$C_3 H_5 N O_2 + N H_3 = C_3 H_8 N_2 O_2.$$
Aethylharnstoff.

Mit Methylamin, Aethylamin, Anilin, Coniin, Nicotin u. s. w. bildet er ebenfalls zusammengesetzte Harnstoffe. Beim Kochen mit Kali entwickelt er Aethylamin,

$$C_3 H_5 N O_2 + 2 K H O_2 = C_2 H_7 N + C K_2 O_6.$$
Aethylamin.

Mit Alkohol vereinigt er sich zu Aethylcarbaminsäure Aethyläther (§. 305). Aether scheint selbst in höherer Temperatur nicht darauf zu wirken.

Eisessig bildet damit unter Kohlensäureentwickelung Aethylacetamid,

$$C_3 H_5 N O_2 + C_2 H_4 O_4 = C O_4 + C_4 H_9 N O_2;$$
Essigsäure — Aethylacetamid

Essigsäureanhydrid unter Kohlensäureentwickelung Aethyldiacetamid,

$$C_3 H_5 N O_2 + C_4 H_6 O_6 = C O_4 + C_6 H_{11} N O_4.$$
Essigsäureanhydrid — Aethyldiacetamid.

Leitet man in Alkohol Cyansäuredämpfe, so bildet sich Allophansäure-Aethyläther (§. 125 a)

$$2(C H N O_2) + C_2 H_6 O_2 = C_4 H_8 N_2 O_6.$$
Cyansäure — Weingeist — Allophansäureäthyläther.

Der Allophansäure-Aethyläther $\left(\begin{matrix} C_2 H_3 N_2 O_4 \\ C_2 H_5 \end{matrix}\right\} O_2 \Big)$ krystallisirt aus einer Mischung von Weingeist und Aether in glänzenden Nadeln, die sich in heissem Alkohol und Wasser, nicht in kaltem Wasser lösen, beim Erhitzen schmelzen und sich verflüchtigen, und in der Luft zu weissen Flocken condensiren, bei trockener Destillation in Cyanursäure und Alkohol zerfallen. In der Kälte mit weingeistigem Kali oder Barytwasser behandelt entsteht ein allophansaures Salz, mit Kalilauge gekocht ein cyanursaures Salz.

Diäthylcyanursäure $C_7 H_{11} N_3 O_6$.

§. 310. Sie entsteht zugleich mit dem Cyanursäure-Aethyläther bei Destillation von cyansaurem Kali mit äthylschwefelsaurem Kali und wird aus der Mutterlauge dieses Aethers durch Kochen mit Barytwasser gewonnen.

Schöne sechsseitige Prismen, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether ziemlich löslich, bei 173° schmelzend und unzersetzt sublimirend. — Mit Kali geschmolzen entwickelt sie Aethylamin und Ammoniak,

$$C_7 H_{11} N_3 O_6 + 6(K H O_2) = 3(C K_2 O_6) + 2(C_2 H_7 N) + N H_3.$$
Aethylamin.

Die wässrige Lösung reagirt sauer und mit einigen Basen bildet sie Salze.

Aus Ammoniak, Kalilauge und Barytwasser krystallisirt sie unverändert. Die heisse ammoniakalische Lösung giebt mit Silberlösung einen weissen krystallinischen Niederschlag $C_7 H_{10} Ag N_3 O_6$, mit Bleilösung, Kupferlösung und Quecksilberoxydullösung ebenfalls Niederschläge. Der Bleiniederschlag mit äthylschwefelsaurem Kali destillirt liefert Cyanursäure-Aethyläther.

Cyanursäure-Aethyläther $C_9 H_{15} N_3 O_6$.

§. 311. Bei der Destillation des äthylschwefelsauren Kalis mit cyansaurem Kali entsteht dieser Aether zugleich mit Cyansäureäther, bei der Destillation mit cyanursaurem Kali zugleich mit Diäthylcyanursäure. Er bildet grosse Krystalle, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind, bei 85° schmelzen und bei 276° ohne Zersetzung sieden; die Dampfdichte ist 7,4. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge treten als letzte Zersetzungsproducte kohlensaures Kali und Aethylamin auf,

$$C_9 H_{15} N_3 O_6 + 6 K H O_2 = 3 (C K_2 O_6) + \underset{\text{Aethylamin.}}{3 (C_2 H_7 N)}.$$

Sulfocyansäure-Aethyläther $C_3 H_5 N S_2$.

§. 312. In eine Sulfocyankaliumlösung wird Chloräthyl geleitet und nach einiger Zeit die Mischung der Destillation unterworfen; oder man destillirt concentrirte Lösungen von äthylschwefelsaurem Kali und Sulfocyankalium.

Farbloses Liquidum, durchdringend und dem Aethylsulfhydrat etwas ähnlich riechend, in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether löslich; es siedet bei 146°; die Dampfdichte ist 3,018. — Wässriges Kali zerlegt den Sulfocyansäureäther beim Kochen nicht, weingeistiges Kali entwickelt Ammoniak und wahrscheinlich Aethylsulfhydrat, während in der Lösung kohlensaures Kali bleibt; weingeistiges Schwefelkalium zerlegt ihn in Sulfocyankalium und Schwefeläthyl. — Mit Salpetersäure oder Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt wird er in äthylschweflige Säure verwandelt.

Ameisensäure-Aethyläther $C_3 H_6 O_4$.

§. 313. Man destillirt ein ameisensaures Salz mit Weingeist oder Schwefelsäure, oder ein Gemenge von Stärke (10 Thl.), Braunstein (37 Thl.), Schwefelsäure (30 Thl.), Wasser (15 Thl.) und Weingeist (15 Thl.). Das Destillat wird mit Kalkmilch von freier Säure und mit Chlorcalcium von Wasser befreit und rectificirt. — Farbloses, stark nach Pfirsichkernen riechendes Liquidum, bei 53° siedend; die Dampfdichte ist 2,573. Es löst sich in 9 Thl. Wasser, die Lösung wird bald sauer. Trocknes Ammoniak ist ohne Einwirkung, von wässrigem Ammoniak und den übrigen Alkalien wird er in Alkohol und Ameisensäure zerlegt.

Chlor wirkt lebhaft auf den Ameisensäureäther ein und verwandelt ihn zuerst in

Bichlorameisensäure-Aethyläther $C_3 H_4 Cl_2 O_4$. Man entfernt alles unter 90° Siedende, giesst den Rückstand in Wasser und trocknet die aufschwimmende ölige Flüssigkeit im leeren Raum. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, wird von Wasser langsam zersetzt, lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren und bildet mit Kali Chlorkalium, essigsaures und ameisensaures Kali,

$$C_3 H_4 Cl_2 O_4 + 2 K H O_2 = 2 H Cl + \underset{\text{Essigsaures Kali}}{C_2 H_3 K O_4} + \underset{\text{Ameisensaures Kali.}}{C H K O_4}.$$

Unter Einfluss des Sonnenlichts wird der Ameisensäureäther durch Chlor verwandelt in

Perchlorameisensäure-Aethyläther (§. 242) $C_3 Cl_6 O_4$. Dieser ist ein farbloses, durchdringend riechendes Liquidum, das bei 200° unter theilweiser Zersetzung siedet. An feuchter Luft und mit Wasser in Berührung zersetzt er sich,

$$C_3 Cl_6 O_4 + 4 H O = \underset{\text{Salzsäure}}{3 H Cl} + \underset{\text{Kohlensäure}}{C O_4} + \underset{\text{Trichloressigsäure.}}{C_2 H Cl_3 O_4}.$$

Die Alkalien bewirken eine gleiche Zersetzung. Ammoniak bildet Salmiak, kohlensaures Ammoniak und Trichloracetamid.

Alkohol verwandelt sich mit ihm in Salzsäure, Trichloressigsäure-Aethyläther und Chlorkohlensäure-Aethyläther,

$$C_3 Cl_6 O_4 + 2 C_2 H_6 O_2 = 2 H Cl + \underset{\text{Trichloressigsäure-Aethyläther}}{C_4 H_5 Cl_3 O_4} + \underset{\text{Chlorkohlensäure-Aethyläther.}}{C_3 H_5 Cl O_4}.$$

Die Dämpfe des Perchlorameisensäureäthers durch ein rothglühendes Rohr geleitet zerlegen sich in Trichloracetylchlorür und Carbonylchlorür,

$$C_3 Cl_6 O_4 = \underset{\text{Trichloracetylchlorür}}{C_2 Cl_4 O_2} + \underset{\text{Carbonylchlorür.}}{C O_2 Cl_2}.$$

Milchsäure-Aethyläther $C_{10} H_{20} O_{12}$.

§. 314. Trockner milchsaurer Kalikalk (1 Thl.) wird mit äthylschwefelsaurem Kali (1,4 Thl.) destillirt, im Destillat geschmolzenes Chlorcalcium gelöst und die nach einiger Zeit sich abscheidenden Krystalle ($CaCl, C_{10} H_{20} O_{12}$) in einer Retorte erhitzt. Es geht reiner Milchsäureäther als farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch über, die bei 150° bis 160° siedet und mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar ist; die wässrige Lösung zeigt sogleich saure Reaction. — Die Lösung in absolutem Alkohol mit Ammoniakgas gesättigt hinterlässt beim Verdunsten Lactamid.

Essigsäure-Aethyläther $C_4 H_8 O_4$.

§. 315. In geringer Menge bildet er sich bei Destillation von Alkohol mit Eisessig. Man destillirt ein essigsaures Salz mit einem Ge-

misch von Weingeist und Schwefelsäure, schüttelt das Destillat mit etwas kohlensaurem Kali, entwässert mit Chlorcalcium und rectificirt. Farblose, angenehm erfrischend riechende Flüssigkeit, bei 74° siedend; die Dampfdichte ist 3,067. Sie löst sich in 9 Thln. Wasser, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss. In Berührung mit Wasser wird der Essigäther langsam sauer, rascher bei Gegenwart von Alkalien; wässriges Ammoniak bildet damit langsam Acetamid und Alkohol; Natronkalk in höherer Temperatur verwandelt ihn unter Wasserstoffentwickelung in Essigsäure. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt ihn beim Erwärmen in Essigsäure und Aether, Salzsäure in Essigsäure und Chloräthyl.

Chlor wirkt heftig auf den Essigsäureäther ein.

Bichloressigsäure-Aethyläther $C_4 H_6 Cl_2 O_4$. Man leitet durch kalt gehaltenen Essigäther im zerstreuten Lichte Chlor, so lange noch Einwirkung stattfindet, destillirt, bis der Rückstand anfängt sich zu färben, wäscht denselben und trocknet im leeren Raum. Der Bichloressigäther riecht etwas nach Essigsäure, fängt schon bei 110° an sich zu zersetzen, verwandelt sich mit Wasser in Berührung langsam in Essigsäure und Salzsäure und mit weingeistigem Kali sogleich in Chlorkalium und essigsaures Kali.

Trichloressigsäure-Aethyläther $C_4 H_5 Cl_3 O_4$. Durch die vorige Verbindung wird Chlor geleitet, während die Sonne auf einen Theil derselben scheint. Ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit, wie der Bichloräther riechend; mit Kali bildet sie Chlorkalium, zerfliessliche Kalisalze und ein chlorhaltiges Oel; trichloressigsaures Kali findet sich nicht unter den Producten.

Die Verbindungen $C_4 H_4 Cl_4 O_4$, $C_4 H_3 Cl_5 O_4$, $C_4 H_2 Cl_6 O_4$ sind ölförmige Flüssigkeiten, die durch anhaltende Einwirkung des Chlors dargestellt werden.

Septichloressigsäure-Aethyläther $C_4 H Cl_7 O_4$. Der Bichloräther wird in mit Chlor gefüllten Gefässen dem Sonnenlicht ausgesetzt. Krystalle, die in Wasser nicht, in kaltem Alkohol wenig, in Aether leicht löslich sind, unter 100° schmelzen und wie es scheint nicht ohne Zersetzung flüchtig sind.

Perchloressigsäure-Aethyläther $C_4 Cl_8 O_4$. Man leitet sehr lange durch den Bichloressigäther im directen Sonnenlicht und bei einer Temperatur von 110° Chlorgas, bis die Analyse keinen Wasserstoff mehr nachweist; das überschüssige Chlor wird durch trockne Kohlensäure ausgetrieben, das Product mit Wasser gewaschen, im leeren Raume getrocknet und zuletzt auf 200° erwärmt, um das gleichzeitig gebildete Perchlorelaylchlorür auszutreiben. — Der Perchloressigäther ist ein öliges Liquidum von penetrantem, dem Chloral ähnlichen Geruch, das unter 0° nicht fest wird und bei 245° in Trichloracetylchlorür übergeht,

$$C_4 Cl_8 O_4 = 2\,(C_2 Cl_4 O_2).$$

Trichloracetylchlorür.

Wasser verwandelt ihn langsam, Kali sogleich in Salzsäure und Trichloressigsäure,

$$C_4 Cl_8 O_4 + 4 HO = 2 H Cl + 2 (C_2 H Cl_3 O_4);$$
Trichloressigsäure.

Ammoniak wirkt heftig ein und bildet Salmiak und Trichloracetamid,

$$C_4 Cl_8 O_4 + 2 N H_3 = 2 H Cl + 2 (C_2 H_2 Cl_3 N O_2);$$
Trichloracetamid.

Weingeist erhitzt sich mit ihm und es entstehen Salzsäure und Trichloressigsäureäther,

$$C_4 Cl_8 O_4 + 2 (C_2 H_6 O_2) = 2 H Cl + 2 (C_4 H_5 Cl_3 O_4).$$
Weingeist — Trichloressigsäure-äther.

Concentrirte Schwefelsäure löst und färbt ihn nicht. Chlor führt ihn zuletzt in Perchlorelaylchlorür über.

Trichloressigsäure-Aethyläther $C_4 H_5 Cl_3 O_4$.

§. 316. Weingeist, Schwefelsäure und ein trichloressigsaures Salz werden mit einander destillirt. — Nach Pfeffermünze riechendes öliges Liquidum, das bei 164⁰ siedet und dessen Dampfdichte 6,64 ist. Von Kali wird es in Alkohol und trichloressigsaures Kali, von Ammoniak in Alkohol und Trichloracetamid zerlegt; Chlor verwandelt es im Sonnenlicht in Perchloressigsäure-Aethyläther.

§. 317. Aethylfluorür $C_2 H_5 Fl$. Es ist eine leicht bewegliche, löffelkrautartig riechende Flüssigkeit, die sich bei Destillation einer Lösung von Flusssäure in absolutem Alkohol bildet. Sie brennt mit blauer Flamme unter Entwickelung von Flusssäure und greift das Glas an.

Aethylchlorür $C_2 H_5 Cl$.

§. 318. Man destillirt Weingeist mit Kochsalz und Schwefelsäure oder mit Salzsäuregas gesättigtem Weingeist, lässt das Aethylchlorür erst durch Wasser von 25⁰ streichen, um Weingeist zurückzuhalten und sammelt es in mit Eis gekühlten Vorlagen. Aethylchlorür bildet sich auch aus Weingeist und folgenden Chloriden: Chlorphosphor, Chlorschwefel, Chloraluminium, Antimonchlorür und Antimonchlorid, Zinnchlorid, Chlorzink, Chlorwismuth, Eisenchlorid, Platinchlorür und Platinchlorid.

Es ist ein farbloses, aromatisch und zugleich etwas knoblauchartig riechendes Liquidum, das bei — 29⁰ nicht fest wird, bei + 12⁰ siedet und dessen Dampfdichte 2,219 ist. Es brennt mit grüner Flamme, wird von Alkohol leicht und von 50 Thln. Wasser gelöst. Das Chloräthyl löst Schwefel, Phosphor, fette und flüchtige Oele, Harze u. s. w.

Durch ein rothglühendes Rohr geleitet wird es in Elayl und Salzsäure zerlegt; heisse concentrirte Schwefelsäure mit den Chloräthyldämpfen zusammengebracht entwickelt Elayl, Salzsäure und schweflige Säure und scheidet Kohle ab; mit Schwefelsäureanhydrid scheint es eine gepaarte Säure zu bilden. Ammoniak bildet damit salzsaures

Aethylamin. Weingeistiges Kali zerlegt es unter Abscheidung von Chlorkalium, bei 100° entsteht zugleich Aether,

$$\underset{\text{Chloräthyl}}{C_2H_5Cl} + \underset{\text{Weingeist}}{C_2H_6O_2} + KHO_2 = \underset{\text{Aether.}}{C_4H_{10}O_2} + KCl + 2HO.$$

Mit erhitztem Natronkalk zerfällt es in Elayl und Salzsäure,

$$\underset{\text{Chloräthyl}}{C_2H_5Cl} = \underset{\text{Elayl.}}{C_2H_4} + HCl.$$

Durch Einwirkung des Chlors lässt sich im Aethylchlorür ein Aeq. Wasserstoff nach dem andern durch Chlor substituiren; zur Einleitung der Reaction ist directes Sonnenlicht erforderlich, hat sie einmal begonnen, so setzt sie sich auch im Schatten fort.

Chloräthylchlorür $C_2H_4Cl_2$. Chlor und überschüssiges Chloräthylgas lässt man in einem Ballon zusammentreten, mischt das Product mit Wasser und rectificirt über gebranntem Kalk. — Farbloses, leicht bewegliches, dem Elaylchlorür ähnlich riechendes Liquidum, das bei 64° siedet und dessen Dampfdichte 3,478 ist. — Ueber Kalium lässt es sich unzersetzt destilliren, von weingeistigem Kali wird es in höherer Temperatur kaum verändert, wodurch es sich von dem isomerischen Elaylchlorür unterscheidet.

Bichloräthylchlorür $C_2H_3Cl_3$. Im Schatten absorbirt das Chloräthylchlorür grosse Mengen Chlor, ohne dass Einwirkung stattfindet; setzt man die mit Chlor gesättigte Flüssigkeit dem Sonnenlichte aus, so tritt sogleich eine heftige Reaction ein. Am bequemsten stellt man diese und die folgenden Substitutionsproducte in der Art dar, dass man im Sonnenlichte durch das unter Wasser befindliche Chloräthylchlorür Chlorgas leitet und durch fractionirte Destillation die verschiedenen Producte trennt. — Das Bichloräthylchlorür riecht wie die vorige Verbindung und siedet bei 75°; die Dampfdichte ist 4,53. Durch wiederholte Destillation mit weingeistigem Kali wird ein Theil in Chlorkalium und essigsaures Kali zerlegt.

Trichloräthylchlorür $C_2H_2Cl_4$. — Es ist eine bei 102° siedende, dem Bichloräthylchlorür ähnliche Flüssigkeit; die Dampfdichte ist 5,799. Weingeistiges Kali bildet beim Erhitzen Chlorkalium.

Quadrichloräthylchlorür (Aether anaestheticus) C_2HCl_5. — Es siedet bei 146°, die Dampfdichte ist 6,975. Von weingeistigem Kali wird es leichter als die vorhergehenden Verbindungen unter Abscheidung von Chlorkalium zersetzt; mit Kalium erwärmt entsteht eine heftige Explosion.

Perchloräthylchlorür C_2Cl_6 ist identisch mit dem Perchlorelaylchlorür (§. 255).

§. 319. Wird Platinchlorid mit Weingeist destillirt, so gehen Aldehyd, Chloräthyl und Salzsäure über und es bleibt im Rückstand ein schwarzes explodirendes Pulver (verpuffender Platinabsatz) und eine eigenthümliche Verbindung $C_2H_4Pt_2Cl_2$ (entzündliches Chlorplatin, Aethylchlorplatinsäure). — Letztere ist eine gelbe, gummiartige, in Wasser und Weingeist lösliche, sauer reagirende und sich leicht verändernde Masse. Bei der Destillation entwickelt sie Salzsäure und Kohlenwasserstoff, und lässt einen braunen Rückstand, der beim Erhitzen an der Luft verglimmt; an der Luft verbrennt sie mit Flamme und

hinterlässt Platin. Die wässrige Lösung scheidet beim Kochen fast alles Platin metallisch ab; die mit Salzsäure versetzte Lösung lässt sich ohne Zersetzung kochen. Beim Kochen mit Kali entwickelt sich ein Gas und es geht ein nach Talg riechendes Destillat über, während ein schwarzes, beim Erhitzen verpuffendes Pulver (Platinmohr) gefällt wird. Kupfer und Quecksilber fällen ebenfalls Platinschwarz. Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak bringen einen gelben, an der Luft und am Lichte schwarz werdenden Niederschlag ($C_2H_7NPt_2Cl_2$) hervor, der mit Salzsäure behandelt in die folgende Verbindung übergeht.

Salmiakverbindung $C_2H_4Pt_2Cl_2, NH_4Cl + 2$ aq. Die wässrige Lösung des entzündlichen Chlorplatins wird mit Salmiak versetzt und verdunstet. Gelbe, glänzende Prismen, am Lichte und an der Luft schwarz werdend, sich in 5 Thln. Wasser und schwieriger in Alkohol lösend.

Chlorkaliumverbindung $C_2H_4Pt_2Cl_2, KCl + 2$ aq.; Chlorkalium wird mit der Lösung des entzündlichen Chlorplatins vermischt und verdunstet. — Grosse, gelbe Prismen, am Lichte und an der Luft schwarz werdend; sie lösen sich in 5 Thln. Wasser, die Lösung zersetzt sich schon bei 90°; Säuren verhindern die Zersetzung. Das Salz verliert bei 100° im leeren Raum sein Krystallwasser, und entwickelt bei 200° Salzsäure und ein brennbares Gas.

Chlornatriumverbindung. Sie ist gelb und schwierig krystallisirbar.

Aethylbromür C_2H_5Br.

§. 320. Weingeist wird mit Brom und Phosphor destillirt und das gebildete Aethylbromür mit Wasser aus dem Destillate gefällt. — Es ist ein farbloses, ätherisch riechendes Liquidum, das bei 40°,7 siedet und dessen Dampfdichte 3,754 ist. Von Wasser wird es kaum, von Alkohol und Aether leicht gelöst. Es brennt mit grüner Flamme unter Bildung von Bromwasserstoffsäure. Die Dämpfe durch ein rothglühendes Rohr geleitet zerlegen sich in Elayl und Bromwasserstoff,

$$C_2H_5Br = \underset{\text{Elayl.}}{C_2H_4} + HBr.$$

Salpetersäure, Schwefelsäure und Kalium zerlegen es nicht. Ammoniak verbindet sich damit nach und nach zu bromwasserstoffsaurem Aethylamin,

$$C_2H_5Br + NH_3 = \underset{\text{Bromwasserstoffsaures Aethylamin.}}{C_2H_7N, HBr.}$$

Weingeistiges Kali bildet damit bei 100° Aether, Bromkalium und Wasser,

$$C_2H_5Br + \underset{\text{Weingeist}}{C_2H_6O_2} + KHO_2 = \underset{\text{Aether.}}{C_4H_{10}O_2} + KBr + 2HO.$$

Aethyljodür C_2H_5J.

§. 321. Zu einer Mischung von Jod und Weingeist fügt man nach und nach Phosphor, bis die Flüssigkeit entfärbt ist und destillirt, fällt das Aethyljodür mit Wasser aus dem Destillat und rectificirt es über Chlorcalcium. — Farblose Flüssigkeit, ätherisch riechend, bei 64,°6 siedend; die Dampfdichte ist 5,41. Das Aethyljodür lässt sich schwierig entzünden. In Wasser ist es kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich. Am Lichte färbt es sich braun durch Abscheidung von Jod.

Die Dämpfe durch ein rothglühendes Rohr geleitet zerfallen in Elayl, Elayljodür und Wasserstoff,

$$2\,(C_2H_5J) = \underset{\text{Elayljodür}}{C_2H_4J_2} + \underset{\text{Elayl.}}{C_2H_4} + 2\,H.$$

Mit Wasser auf 150° erhitzt entstehen Aether und Jodwasserstoffsäure,

$$2\,(C_2H_5J) + 2\,H\,O = \underset{\text{Aether.}}{C_4H_{10}O_2} + 2\,H\,J.$$

Chlor scheidet Jod ab und bildet Aethylchlorür.

Salpetersäure scheidet ebenfalls Jod ab und auch mit Schwefelsäure färbt sich das Aethyljodür braun. Der Dampf zerfällt mit heissem Natronkalk in Berührung in Elayl und Jodwasserstoffsäure,

$$C_2H_5J + K\,H\,O_2 = \underset{\text{Elayl.}}{C_2H_4} + K\,J + 2\,H\,O.$$

Mit Wasser und Silberoxyd gekocht bilden sich Alkohol und Jodsilber.

Ammoniak vereinigt sich damit zu jodwasserstoffsaurem Aethylamin.

Die meisten Metalle zerlegen das Aethyljodür in höherer Temperatur.

Zink bildet bei 150° Jodzink, Zinkäthyl, Aethyl, Aethylwasserstoff und Elayl (§§. 263, 264, 265). — Ist noch Wasser zugegen, so entstehen basisches Jodzink und Aethylwasserstoff (§. 263). Mit absolutem Weingeist und Zink auf 150° erhitzt entstehen Aether, Aethylwasserstoff und basisches Jodzink,

$$\underset{\text{Aethyljodür}}{2\,(C_2H_5J)} + \underset{\text{Weingeist}}{2\,(C_2H_6O_2)} + 4\,Zn = \underset{\text{Aethylwasserstoff.}}{2\,(C_2H_6)} + \underset{\text{Aether}}{C_4H_{10}O_2} + \underset{\text{Basisches Jodzink.}}{2\,(Zn\,J, Zn\,O)}.$$

Aether, Aethyljodür und Zink auf 150° erwärmt bilden eine dichte Masse, die auf Zusatz von Wasser Aethyl, Aethylwasserstoff und Elayl entwickelt.

Cadmium soll sich wie Zink gegen Aethyljodür verhalten; Kalium bildet schon bei 130° dieselben Producte.

Arsen bildet bei 160° eine rothe, beim Erkalten krystallisirende Flüssigkeit; es wird kein Gas entwickelt, auch nicht beim Uebergiessen mit Wasser. Arsenzink wird leicht von Jodäthyl angegriffen und es entsteht eine weisse krystallinische Masse: $(C_2H_5)_3\,AsJ, (C_2H_5)\,ZnJ)$ Zinn bildet eine gelbliche, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse, welche die Jodüre von Stannäthyl und Distannäthyl enthält. —

Eisen und Kupfer zersetzen bei 200° das Aethyljodür nicht, Blei bewirkt die Zersetzung mit Leichtigkeit.

Quecksilber bildet schon im zerstreuten Lichte bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Aethyljodür Jodquecksilberäthyl, im Sonnenlichte zerfällt es in Aethyl und Jod. Von Phosphor wird das Aethyljodür leicht zerlegt.

Verbindungen des Aethyls mit Metallen werden beim Zusammenbringen des Jodäthyls mit Legirungen der Metalle mit Kalium oder Natrium erhalten.

Aethylcyanür (Propionitril) $\mathrm{C_3 H_5 N} \left(\begin{smallmatrix}\mathrm{C_2 H_5} \\ \mathrm{Cy}\end{smallmatrix}\right)$.

§. 322. Ein Gemenge von gleichen Theilen äthylschwefelsaurem Kali und Cyankalium oder propionsaures Ammoniak mit Phosphorsäureanhydrid wird destillirt und das Product nach dem Waschen mit Wasser über Chlorcalcium rectificirt. — Farblose, knoblauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 82⁰ siedet; sie ist in Wasser ziemlich löslich, wird aber durch Kochsalz wieder abgeschieden. Kochende Kalilauge verwandelt das Cyanäthyl in Ammoniak und propionsaures Kali,

$$\mathrm{C_3 H_5 N + K H O_2 + 2 H O = \underset{\text{Propionsaures Kali.}}{C_3 H_5 K O_4} + N H_3.}$$

Das Cyanäthyl wird von Kalium heftig angegriffen, es entwickelt sich Aethylwasserstoff und im Rückstand sind Cyankalium und eine Basis, Cyanäthin, enthalten.

Cyanäthin $\mathrm{C_9 H_{15} N_3}$. Man zieht das Cyankalium mit kaltem Wasser aus, löst den Rückstand in heissem Wasser, woraus das Cyanäthin beim Erkalten in Blättchen anschiesst; in Weingeist ist es leicht löslich, ist ohne Geruch und Geschmack, schmilzt bei 190⁰ und siedet bei 280⁰ unter theilweiser Zersetzung; es wird selbst von schmelzendem Kalihydrat nicht verändert. Das Cyanäthin reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren Salze, aus welchen Kali oder Ammoniak es wieder fällen.

Salpetersaures Cyanäthin $\mathrm{C_9 H_{15} N_3, N H O_6}$; grosse farblose Prismen. Schwefelsaures und salzsaures Cyanäthin krystallisiren nicht. In der Lösung des salzsauren Salzes bringt Platinchlorid einen rothgelben, krystallinischen Niederschlag $\mathrm{C_9 H_{15} N_3, H Cl, Pt Cl_2}$ hervor, der in Weingeist ziemlich löslich ist und beim Verdunsten desselben in grossen Krystallen anschiesst.

Oxalsaures Cyanäthin bildet grosse Krystalle; essigsaures Cyanäthin verliert beim Verdunsten der Lösung Säure und scheidet ein unlösliches basisches Salz aus.

Aethylamine.

§. 323. Aethylamin $\mathrm{C_2 H_7 N}$. — Es entsteht aus Ammoniak und Aethylchlorür, Aethylbromür oder Aethyljodür, aus Cyansäure-Aethyläther oder Cyanursäure-Aethyläther beim Kochen mit Kali (§§. 309, 310, 311), aus Sulfäthaminsäure durch Einwirkung der Säuren (§. 286), aus Alkohol und Aether beim starken Erhitzen mit Salmiak oder Jodammonium.

Weingeistiges Ammoniak wird mit Bromäthyl in einem verschlossenen Gefässe im Wasserbade erhitzt; die Flüssigkeit bringt man zur Trockne und destillirt das zurückbleibende bromwasserstoffsaure Aethylamin mit concentrirter Kalilauge; um es vollständig zu entwässern, muss es durch ein mit Kalistückchen gefülltes Rohr geleitet und in einem mit Eis und Kochsalz gekühlten Gefässe aufgefangen werden. — Ist das Aethylamin mit Ammoniak verunreinigt, so behandelt man die trocknen salzsauren Verbindungen mit absolutem Alkohol, welcher nur das salzsaure Aethylamin löst.

Es ist eine leicht bewegliche, farblose, bei 18,⁰7 siedende Flüssigkeit, die in einem Gemisch von Aether und fester Kohlensäure nicht erstarrt; die Dampfdichte ist 1,6. Es besitzt einen starken ammoniakalischen Geruch, ist stark kaustisch, bläut rothes Lackmuspapier und bildet mit den Säuren neutrale Salze; es brennt mit gelblicher Flamme.

Mit Wasser ist es in allen Verhältnissen unter starker Wärmeentwickelung mischbar.

Die Dämpfe des Aethylamins durch ein glühendes Rohr geleitet werden zerlegt in Blausäure, Ammoniak, Wasserstoff und etwas Kohlenwasserstoff. — Chlor bildet damit salzsaures Aethylamin und Bichloräthylamin; Brom scheint sich ebenso zu verhalten; Jod bildet jodwasserstoffsaures Aethylamin und Bijodäthylamin. Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Aethylamin geleitet liefert salzsaures Aethylamin und Aethylcyanamid (§. 331).

$$\underset{\text{Aethylamin}}{2(C_2H_7N)} + \underset{\text{Chlorcyan}}{CNCl} = \underset{\text{Salzsaures Aethylamin.}}{C_2H_7N, HCl} + \underset{\text{Aethylcyanamid.}}{C_3H_6N_2} \left(= N\begin{cases} C_2H_5 \\ CN \\ H \end{cases}\right).$$

Das Aethylamin fällt dieselben Metallsalze wie das Ammoniak; der in Thonerdesalzen entstandene Niederschlag löst sich, der in Nickelsalzen hervorgebrachte löst sich dagegen nicht in überschüssigem Aethylamin wieder auf.

Aethylamin treibt das Ammoniak aus seinen Salzen.

Salzsaures Aethylamin C_2H_7N, HCl. Grosse, zerfliessliche und in absolutem Alkohol lösliche Blättchen, die bei 76° schmelzen, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren, bei 315°—320° anfangen unter Zersetzung zu sieden. Salpetrigsaures Kali in die saure Lösung gebracht entwickelt Salpetrigsäure-Aethyläther,

$$C_2H_7N + 2NO_3 = \underset{\text{Salpetrigsäure-Aethyläther.}}{C_2H_5NO_4} + 2HO + 2N.$$

Die Lösung des salzsauren Aethylamins mit Cyanquecksilber verdunstet liefert grosse Blätter $C_2H_7N, HCl, 2HgCy$; mit Sublimat erhält man kleine Krystalle $C_2H_7N, HCl, HgCl$; mit Goldchlorid gelbe Krystalle $C_2H_7N, HCl, AuCl_3$; Platinchlorid bringt in der concentrirten Lösung einen gelben Niederschlag hervor, $C_2H_7N, HCl, PtCl_2$, der aus heissem Wasser beim Erkalten in Tafeln anschiesst.

Platinchlorür löst sich unter Wärmeentwickelung in Aethylamin und es scheidet sich ein chamoisfarbenes und in Wasser unlösliches Pulver ab $C_4H_{14}Pt_2N_2Cl_2$ ($C_4H_{13}PtN_2, HCl, PtCl$), das beim Erhitzen mit überschüssigem Aethylamin farblose, in Wasser ziemlich, in Alkohol wenig lösliche Krystalle $C_4H_{14}PtN_2Cl$ ($C_4H_{13}PtN_2, HCl$) liefert; diese geben bei Zersetzung mit schwefelsaurem Silberoxyd Chlorsilber und weisse Krystalle $2(C_4H_{13}PtN_2), S_2H_2O_8$.

Palladiumchlorür verhält sich ähnlich gegen Aethylamin. In der Lösung des Palladiumchlorürs bringt Aethylamin einen röthlichen, krystallinischen Niederschlag hervor ($C_4H_{13}PdN_2, HCl, PdCl$?), der beim Verdunsten seiner Lösung in Aethylamin farblose Prismen liefert ($C_4H_{13}PdN_2, HCl$?); beim Verdunsten von gemischten Lösungen des salzsauren Aethylamins und Palladiumchlorürs erhält man federförmig vereinigte Krystalle $C_2H_7N, HCl, PdCl$, die im reflectirten Lichte schwarz, im durchfallenden roth erscheinen. Salzsaures Palladamin (NH_2Pd, HCl) löst sich in erwärmtem wässrigem Aethylamin und liefert beim Erkalten farblose Krystalle.

Salpetersaures Aethylamin. Sehr zerfliessliches Salz, das sich bei trockner Destillation zersetzt.

Schwefelsaures Aethylamin. Gummiartige, sehr zerfliessliche und auch in Alkohol leicht lösliche Masse.

Aethylaminsulfhydrat entsteht beim Zusammentreffen von wasserfreiem Aethylamin und Schwefelwasserstoff; es bildet leicht schmelzbare und flüchtige Krystalle, die an der Luft zerfliessen und sich gelb färben; die wässrige Lösung löst Schwefelantimon.

Oxalsaures Aethylamin $2(C_2H_7N), C_2H_2O_8$. Kleine glänzende Krystalle, beim Erhitzen in Diäthyloxamid übergehend,

$$2(C_2H_7N), C_2H_2O_8 - 4HO = C_6H_{12}N_2O_4 \left(= N_2\left\{\begin{matrix} C_2O_4 \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right.\right)$$

Diäthyloxamid.

Das Salz mit überschüssiger Oxalsäure auf 180° erhitzt liefert Aethyloxaminsäure $\left(C_4H_7NO_6 = \left.\begin{matrix} NH(C_2H_5)(C_2O_4) \\ H \end{matrix}\right\} O_2\right)$.

Essigsaures Aethylamin. Weisse, krystallinische Salzmasse, die leicht zerfliesst.

§. 324. **Bichloräthylamin** $C_2H_5Cl_2N$. In eine kalt gehaltene wässrige Aethylaminlösung wird Chlorgas geleitet und das sich abscheidende Oel über Chlorcalcium rectificirt. — Es ist eine gelbliche penetrant riechende und zu Thränen reizende Flüssigkeit, die bei 91° siedet und deren Dampf beim stärkeren Erhitzen in einem Rohr detonirt. — Von Ammoniak wird es unter Zersetzung gelöst; kaustisches Kali bildet damit essigsaures Kali, Chlorkalium und Ammoniak.

$$C_2H_5Cl_2N + 4HO = \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2} + 2HCl + NH_3.$$

Mit Säuren geht es keine Verbindungen ein. Ueberschüssiges Chlor verwandelt das Bichloräthylamin in einen krystallisirenden Körper.

Bibromäthylamin $C_2H_5Br_2N$ entsteht bei Einwirkung des Broms auf wässriges Aethylamin und kann der Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether entzogen werden, welcher es beim Verdunsten als stechend riechendes Oel zurücklässt.

Bijodäthylamin $C_2H_5J_2N$ ist in der blauschwarzen Flüssigkeit enthalten, die bei Einwirkung des Jods auf Aethylamin sich bildet; sie löst sich in Alkohol und Aether, und wird bei der Destillation zersetzt.

§. 325. **Diäthylamin** $C_4H_{11}N$. Wässriges Aethylamin wird in der Wärme schnell von Bromäthyl in bromwasserstoffsauren Diäthylamin übergeführt, aus welchem durch Destillation mit Kali das Diäthylamin sich abscheiden lässt. — Es ist eine brennbare Flüssigkeit, die bei 57° siedet, in Wasser leicht löslich ist und alkalisch reagirt. — Chlorcyan in die ätherische Lösung des Diäthylamins geleitet bildet Diäthylcyanamid.

Die salzsaure Lösung des Diäthylamins liefert mit **Platinchlorid** orangerothe Krystalle $C_4H_{11}N, HCl, PtCl_2$.

§. 326. **Methyläthylamin** C_3H_9N. Mit Chlorcyan in ätherischer Lösung behandelt liefert es bei 175° — 176° siedendes Aethylmethylcyanamid

$$\left(N\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \\ CN \end{matrix}\right.\right).$$

§. 327. **Triäthylamin** $C_6 H_{15} N$. Diäthylamin wird mit Bromäthyl erwärmt, und die gebildeten fasrigen Krystalle von bromwasserstoffsaurem Triäthylamin mit Kali zerlegt; oder man unterwirft Tetraäthylammoniumoxydhydrat der Destillation. Es ist eine farblose, leicht flüchtige und brennbare Basis, die in Wasser löslich ist und alkalisch reagirt.

Salzsaures Triäthylamin - Platinchlorid $C_6 H_{15} N, H Cl, Pt Cl_2$ bildet schöne, grosse, orangefarbene Krystalle; in Wasser sind sie leicht löslich und schmelzen bei 100°.

§. 328. **Tetraäthylammonium.** Die vorhergehenden Aethylamine gehen bei Behandlung mit überschüssigem Jodäthyl in Tetraäthylammoniumjodür über,

$$N\begin{cases} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{cases} + C_2 H_5 J = N (C_2 H_5)_4 J.$$

Triäthylamin Jodäthyl Tetraäthylammoniumjodür.

Durch wechselseitige Zersetzung mit Silberoxydhydrat oder Silbersalzen kann man daraus das Tetraäthylammoniumoxydhydrat oder die Tetraäthylammoniumsalze darstellen.

Tetraäthylammoniumoxydhydrat $C_8 H_{21} N O_2$ $\left(= \begin{matrix} N (C_2 H_5)_4 \\ H \end{matrix} \Big\} O_2 \right)$. Die Lösung des Jodürs wird mit frisch gefälltem Silberoxyd erwärmt und das Filtrat im leeren Raume verdunstet; es bilden sich lange zerfliessliche Nadeln. Die Lösung reagirt alkalisch, schmeckt zugleich kaustisch und bitter, riecht im concentrirten Zustande laugenartig und greift die Epidermis wie Kali- oder Natronlauge an. — Furfuramid wird beim Kochen mit dieser Lösung in Furfurin verwandelt, Oxaläther in Oxalsäure und Alkohol zerlegt, Jodäthyl bildet damit Alkohol und Tetraäthylammoniumjodür; aus einer mit Zucker versetzten Kupferlösung scheidet sie in Kochhitze Kupferoxydul ab, aus Ammoniaksalzen entwickelt sie in der Kälte Ammoniak, die Fette verseift sie.

Die verdünnte Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden, die concentrirte wird in Elayl, Triäthylamin und Wasser zerlegt.

$$C_8 H_{21} N O_2 = C_2 H_4 + C_6 H_{15} N + 2 H O.$$

Elayl. Triäthylamin.

Chlor, Brom und Jod bringen Substitutionsproducte hervor.

Mit Cyansäure entsteht Tetraäthylharnstoff.

Gegen Lösungen der Metallsalze verhält sich das Tetraäthylammoniumoxydhydrat fast genau wie das Kali, es fällt wie dieses die Oxydhydrate, und ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst die Niederschläge, wenn dieselben auch in Kali löslich sind (nur Chromoxydhydrat löst sich nicht in überschüssigem Tetraäthylammoniumoxydhydrat.)

Tetraäthylammoniumchlorür. Zerfliessliche Krystalle. Mit Sublimat bildet es in Wasser und Salzsäure leicht lösliche Blättchen $N(C_2H_5)_4Cl$, $5HgCl$. — Mit Platinchlorid entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag, $N(C_2H_5)_4Cl$, $PtCl_2$, der in vielem Wasser, kaum in Alkohol und nicht in Aether löslich ist; aus der wässrigen Lösung krystallisirt er in dem Würfel ähnlichen Rhomboëdern. Goldchlorid fällt ein gelbes, krystallinisches Pulver $N(C_2H_5)_4Cl$, $AuCl_3$, das in kaltem Wasser und Salzsäure wenig löslich ist.

Tetraäthylammoniumbromür. Zerfliessliche Krystalle.

Tetraäthylammoniumjodür $N(C_2H_5)_4J$. Grosse in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht lösliche Krystalle; Kali scheidet es aus der wässrigen Lösung in Krystallen ab. Bei raschem Erhitzen schmilzt es und zerlegt sich in Triäthylamin und Jodäthyl. Die Lösung nimmt noch mehr Jod auf und bildet damit Tetraäthylammoniumtrijodid.

Jodquecksilber geht mit dem Tetraäthylammoniumjodür eine Verbindung $N(C_2H_5)_4J$, $5HgJ$ ein, die beim Kochen der Lösung mit Jodquecksilber entsteht; sie ist bei 100° ein gelbes Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt und sich nicht in heissem Wasser löst.

Salpetersaures, schwefelsaures, phosphorsaures und pyrophosphorsaures Tetraäthylammoniumoxyd sind krystallisirbare und zerfliessliche Salze. — Das kohlensaure Salz krystallisirt und ist leicht löslich.

Tetraäthylammoniumtrijodid $N(C_2H_5)_4J_3$. Es scheidet sich in grossen Krystallen ab, wenn man die durch Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf Jodäthyl erhaltene Flüssigkeit monatelang an der Luft stehen lässt; erhitzt man dieselbe mit Jod, so erhält man nur kleine nadelförmige Krystalle. — Sie sind bläulich schwarz, mit röthlichbrauner Farbe durchscheinend, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Weingeist. Beim Kochen mit wässrigem oder weingeistigem Kali wird ein Theil in Triäthylamin (?) jodsaures Kali, Jodkalium, Jodoform und andere Producte zerlegt. Das Jod lässt sich vollständig aus der weingeistigen Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd fällen, während salpetersaures Tetraäthylammoniumoxyd gelöst bleibt.

§. 329. Methyltriäthylammonium. Das Jodür entsteht aus Triäthylamin und Jodmethyl, Silberoxyd scheidet daraus das Oxydhydrat $\left.\begin{matrix}N(CH_3)(C_2H_5)_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$ ab, das dem Tetraäthylammoniumoxydhydrat in seinen Eigenschaften gleicht.

Mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure bildet es krystallisirbare und leicht lösliche Salze.

Methyltriäthylammoniumjodür $N(CH_3)(C_2H_5)_3J$ bildet leicht lösliche Krystalle, die in einer alkalischen Flüssigkeit unlöslich sind.

Methyltriäthylammoniumchlorür-Platinchlorid $N(CH_3)(C_2H_5)_3Cl$, $PtCl_2$ ist ein Niederschlag, den Platinchlorid in der Chlorürlösung dieser Base hervorbringt.

§. 330. Aethylharnstoff $C_3H_8N_2O_2$ $(= CH_3(C_2H_5)N_2O_2)$. Diese Verbindung entsteht bei Behandlung des Cyansäure-Aethyläthers mit Ammoniak (§. 309). Sie bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, die bei 200° Ammoniak, mit Kali behandelt Ammoniak und Aethylamin entwickeln,

$$\underset{\text{Aethylharnstoff}}{C_3H_8N_2O_2} + 2KHO_2 = CK_2O_6 + \underset{\text{Aethylamin.}}{C_2H_7N} + NH_3.$$

Chlor scheidet aus der wässrigen Lösung ein schweres, bald fest werdendes Oel ab. Salpetersäure fällt die Lösung nicht, aber beim Abdampfen bilden sich Krystalle des salpetersauren Aethylharnstoffs.

Diäthylharnstoff $C_5 H_{12} N_2 O_2$ ($= C H_2 (C_2 H_5)_2 N_2 O_2$). Er bildet sich bei Behandlung des Cyansäureäthers mit Aethylamin oder mit Wasser (§. 309). — In Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, die beim Kochen mit Kali Aethylamin entwickeln, beim Verdunsten ihrer Lösung mit Salpetersäure Krystalle von salpetersaurem Diäthylharnstoff $C_5 H_{12} N_2 O_2 + N H O_6$ liefern.

Methyläthylharnstoff $C_4 H_{10} N_2 O_2$ ($= C H_2 (C H_3)(C_2 H_5) N_2 O_2$). Aus Methylamin und Cyansäure-Aethyläther sich bildende zerfliessliche Substanz.

Tetraäthylharnstoff $C_9 H_{20} N_2 O_2$ ($= C (C_2 H_5)_4 N_2 O_2$). Diese krystallinische Verbindung soll aus Cyansäure und Tetraäthylammoniumoxydhydrat entstehen.

§. 331. Aethylcyanamid $C_3 H_6 N_2$ (§. 323). Es ist eine schwache Basis, die sich mit concentrirten Säuren zu Salzen vereinigt, welche durch überschüssiges Wasser wieder zerlegt werden. Bei 180° tritt lebhafte Zersetzung des Aethylcyanamids ein, es geht flüssiges Diäthylcyanamid über und der nach dem Erkalten erstarrende Rückstand lässt sich bei 300° unverändert überdestilliren, er ist eine schwache Basis $C_4 H_8 O_4$.

$$\underset{\text{Aethylcyanamid}}{3 (C_3 H_6 N_2)} = \underset{\text{Basis}}{C_4 H_8 O_4} + \underset{\text{Diäthylcyanamid.}}{C_5 H_{10} N_2}.$$

Die Basis $C_4 H_8 O_4$ geht mit Salzsäure eine krystallisirende Verbindung ein, welche mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag giebt, der aus heissem Alkohol beim Erkalten in Schuppen anschiesst und sich in Wasser kaum löst.

Diäthylcyanamid $C_5 H_{10} N_2 \left(N \begin{cases} C N \\ C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{cases} \right)$. Es bildet sich bei trockner Destillation des Aethylcyanamids und bei Einwirkung des Chlorcyans auf Diäthylamin. Bei 190° siedende Flüssigkeit, die mit den Säuren keine Verbindung einzugehen scheint und sich unter dem Einfluss derselben und der Alkalien in Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylamin zerlegt,

$$\underset{\text{Diäthylcyanamid}}{C_5 H_{10} N_2} + 2 K H O_2 + 2 H O = C K_2 O_6 + N H_3 + \underset{\text{Diäthylamin.}}{C_4 H_{11} N}.$$

§. 332. Aethylacetamid $C_4 H_9 N O_2 \left(N \begin{cases} C_2 H_3 O_2 \\ C_2 H_5 \\ H \end{cases} \right)$. Es entsteht bei Einwirkung des Aethylamins auf Essigsäureäther oder des Eisessigs auf Cyansäure-Aethyläther (§. 309).

Bei 200° fast ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit, die von Phosphorsäureanhydrid verkohlt wird.

Aethyldiacetamid $C_6 H_{11} N O_4 \left(N \begin{cases} C_2 H_3 O_2 \\ C_2 H_3 O_2 \\ C_2 H_5 \end{cases} \right)$. Cyansäure-Aethyläther und Essigsäureanhydrid werden mit einander auf 180°—200° erwärmt. (§. 309). Es ist eine bei 192° siedende, farblose Flüssigkeit, die von Kali in Essigsäure und Aethylamin zerlegt wird.

Aethylselenhydrat $C_2H_6Se_2 \left[\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\Big\} Se_2\right]$.

§. 333. Aethylschwefelsaurer Kalk wird mit Kaliumselenhydrat destillirt, wobei ein Gemenge von Aethylselenhydrat und Selenäthyl übergeht. Das flüchtigere unter 100° siedende Liquidum ist Aethylselenhydrat; es ist farblos, riecht widerlich, ist schwerer als Wasser und brennt mit blauer Flamme. Mit Quecksilberoxyd vereinigt es sich unter Wärmeentwickelung zu einem gelben, leicht schmelzbaren und in kochendem Alkohol löslichem Körper $\left[\begin{matrix}C_2H_5\\Hg\end{matrix}\Big\} Se_2?\right]$; in Sublimat erzeugt die alkoholische Lösung einen gelben Niederschlag.

Selenäthyl $C_4H_{10}Se_2 \left[\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\} Se_2\right]$.

§. 334. Selenkalium wird mit Oxalsäure-Aethyläther oder eine concentrirte Lösung des ersteren mit einer concentrirten Lösung von äthylschwefelsaurem Kali destillirt. Das Selenäthyl ist ein gelbliches, stinkendes Liquidum, schwerer als Wasser und mit blauer Flamme brennend.

In Salpetersäure löst es sich unter Entwickelung rother Dämpfe, die Lösung zersetzt sich beim Abdampfen; Salzsäure fällt daraus Selenäthylchlorür $C_4H_{10}Se_2Cl_2$, als gelbliches und wie es scheint geruchloses Oel; aus der darüber stehenden Flüssigkeit setzen sich nach einiger Zeit grosse farblose, noch nicht näher untersuchte Krystalle ab. — Das Selenäthylchlorür löst sich leicht in Ammoniak und beim Verdunsten schiessen Salmiak und in absolutem Alkohol lösliche glänzende Krystalle von Selenäthyloxychlorür ($C_4H_{10}Se_2Cl_2$, $C_4H_{10}Se_2O_2$) an; aus ihrer Lösung fällt Salzsäure wieder Selenäthylchlorür und schweflige Säure ein Gemenge von Selenäthylchlorür und Selenäthyl. Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure fällen aus der Lösung des Selenäthyls in Salpetersäure gelbes Selenäthylbromür ($C_4H_{10}Se_2Br_2$) und schwarzes Selenäthyljodür ($C_4H_{10}Se_2J_2$), die ölartig sind und sich leicht in Ammoniak lösen.

Telluräthyl $C_4H_{10}Te_2 \left(\begin{matrix}C_2H_5Te\\C_2H_5Te\end{matrix}\Big\}\right)$.

§. 335. Tellurkalium destillirt man mit einer concentrirten Lösung von äthylschwefelsaurem Kali in einer Kohlensäureatmosphäre, um die Oxydation des Products zu verhindern. Es gehen gelbe Dämpfe des Telluräthyls über, welche sich zu einer rothen Flüssigkeit condensiren, die schwerer als Wasser ist, einen starken, unangenehmen Geruch besitzt und unter 100° siedet; es ist leicht entzündlich, und brennt mit weisser Flamme unter Verbreitung von Dämpfen der tellurigen Säure; mit der Luft in Berührung verändert es sich rasch.

Telluräthyloxyd bildet sich bei Oxydation des Telluräthyls an der Luft, namentlich in alkoholischer Lösung; es kann auch aus dem Chlorür mit Silberoxyd oder aus dem schwefelsauren Salze mit Baryt abgeschieden werden; die Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten eine dicke alkalisch reagirende Masse, in welcher sich Spuren von Krystallen zeigen; durch stärkere Concentration wird sie schwarz und entwickelt Telluräthyl; an der Luft erhitzt brennt sie mit blauer Flamme. — Von schwefliger Säure wird das Oxyd zu Tellur-

äthyl reducirt, von Salzsäure in Telluräthylchlorür verwandelt; die Lösung fällt Platinchlorid gelb, Sublimat weiss.

Salpetersaures Telluräthyloxyd. Telluräthyl löst sich unter Entwickelung rother Dämpfe in Salpetersäure und beim Verdunsten der Lösung bleibt eine krystallinische Masse, aus welcher schweflige Säure sogleich Telluräthyl abscheidet. Schwefelwasserstoff bringt einen orangefarbenen Niederschlag hervor, wahrscheinlich Schwefeltelluräthyl.

Schwefelsaures Telluräthyloxyd $2(C_4H_{10}Te_2O_2), S_2H_2O_8$. Man behandelt Telluräthyl mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure, oder fällt eine heisse Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd mit Telluräthyloxychlorür; beim Verdunsten des Filtrats erhält man kleine in Wasser leicht lösliche Krystalle, die Lackmus röthen, und aus deren Lösung schweflige Säure Telluräthyl abscheidet.

Oxalsaures Telluräthyloxyd $2(C_4H_{10}Te_2O_2), C_2H_2O_8$ besteht aus kleinen, in Wasser schwer löslichen Prismen, die beim Erhitzen erst schmelzen und sich dann zersetzen. Man stellt es aus dem Oxychlorür und aus oxalsaurem Silberoxyd dar.

Telluräthylchlorür $C_4H_{10}Te_2Cl_2$. Salzsäure fällt es aus dem salpetersaurem Telluräthyloxyd als widerlich riechendes Oel, das destillirbar ist, und sich in Wasser und concentrirter Salzsäure wenig löst. — Von Ammoniak oder Kali wird es unter Bildung von Telluräthyloxychlorür $C_4H_{10}Te_2Cl_2$, $C_4H_{10}Te_2O_2$ gelöst; kleine glänzende Prismen, in kaltem Wasser wenig, in heissem Alkohol und in Ammoniak leichter löslich; beim Erhitzen schmilzt und zersetzt es sich. Aus seiner Lösung fällt Salzsäure Telluräthylchlorür, Schwefelsäure ebenfalls Telluräthylchlorür und in Lösung bleibt schwefelsaures Telluräthyloxyd; schweflige Säure scheidet ein Gemenge von Telluräthyl und Telluräthylchlorür ab.

Telluräthylbromür und Telluräthyloxybromür werden, wie die entsprechenden Chlorverbindungen erhalten, denen sie auch sehr gleichen.

Telluräthyljodür ist ein orangefarbener Niederschlag, den Jodwasserstoffsäure aus der Lösung des salpetersauren Salzes oder Oxychlorürs abscheidet; das Chlorür verwandelt sich mit Jodwasserstoffsäure übergossen in dieselbe Verbindung. Es schmilzt unter Wasser bei 50°, erstarrt beim Erkalten zu grossen spaltbaren Blättern. Wasser löst nur eine geringe Menge; aus der Lösung in heissem Weingeist krystallisirt es in kleinen orangefarbenen Prismen. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt zersetzt es sich. Aus der Lösung in Ammoniak krystallisirt beim Verdunsten das Telluräthyloxyjodür in gelblichen Prismen, die in Wasser wenig, in Ammoniak leicht löslich sind. Salzsäure fällt ein Gemenge von Chlorür und Jodür, Schwefelsäure und schweflige Säure zeigen ein gleiches Verhalten wie gegen das Oxychlorür.

Arsenäthyle.

§. 336. Bei Einwirkung des Jodäthyls auf Arsennatrium entstehen Aethylkakodyl $\left(\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2As\\(C_2H_5)_2As\end{matrix}\right\}\right)$ und Arsenäthyl $\left(As\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.\right)$; letzteres bildet mit Jodäthyl Arsenäthyliumjodür $(As(C_2H_5)_4J)$. — Jodäthyl mit Arsen erhitzt liefert rothe Tafeln $(C_2H_5)_4AsJ + AsJ_3$, die sich bei der Destillation zersetzen und ein Oel liefern, dessen zwischen 180° und 190° siedender Theil Arsenäthyljodür $(C_2H_5)_3AsJ_2$ und dessen zwischen 228° und 232° siedender Theil Aethylkakodyljodür $(C_2H_5)_2As, J$ ist.

Aethylkakodyl $C_8H_{20}As_2$. — Gepulvertes und mit Sand gemengtes Arsennatrium bringt man mit Jodäthyl in Berührung, destillirt zuerst das überschüssige Jodäthyl, dann das Aethylkakodyl und Arsenäthyl in einer

Kohlensäureatmosphäre ab, die man durch fractionirte Destillation wieder in einer Kohlensäureatmosphäre trennt, wobei das Arsenkakodyl zuletzt übergeht. Statt die aus Jodäthyl und Arsennatrium entstandenen Producte durch Destillation zu trennen, kann die noch überschüssiges Jodäthyl enthaltende Masse mit Aether ausgezogen, der ätherische Auszug mit absolutem Alkohol vermischt, der Aether abdestillirt und aus der weingeistigen Lösung mit Wasser das Arsenkakodyl gefällt werden; Arsenäthyliumjodür bleibt gelöst.

Das Arsenkakodyl ist ein gelbliches, stark knoblauchartig riechendes Liquidum, das in Wasser nicht, in Weingeist und Aether leicht löslich ist und zwischen 185° und 195° siedet. Das durch Destillation gewonnene entzündet sich sogleich an der Luft, das mit Aether ausgezogene erst bei 180°; bei unvollständigem Sauerstoffzutritt scheidet sich ein anfangs rothes, dann dunkles, an der Luft zuletzt weiss werdendes Pulver aus. Die Oxyde der edlen Metalle reducirt es. Mit Chlor, Brom, Jod und Schwefel vereinigt es sich unter Wärmeentwickelung, concentrirte Schwefelsäure oxydirt es unter Feuererscheinung, concentrirte Schwefelsäure entwickelt beim Erwärmen schweflige Säure, verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht darauf ein.

In den weingeistigen Lösungen entsteht auf Zusatz von Sublimat ein weisser krystallinischer Niederschlag ($4HgO, (C_2H_5)_2AsCl_3$?), der geruchlos, in heissem Wasser ziemlich, in kaltem Wasser und Weingeist schwer löslich ist. Gleichzeitig scheiden sich noch ölige, beim Erkalten amorph erstarrende Tropfen, und beim Verdunsten der Flüssigkeit farblose Nadeln aus.

Aethyl-Kakodylsäure $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2AsO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Die weingeistige Lösung des Arsenkakodyls bedeckt sich an der Luft mit Krystallen dieser Säure; oder man bringt das Arsenäthyl mit Quecksilberoxyd in Berührung, fällt aus der vom ausgeschiedenen Quecksilber abgegossenen Flüssigkeit mit überschüssigem Barytwasser das gelöste Quecksilberoxyd und entfernt aus dem Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure allen Baryt.

Sie krystallisirt in zerfliesslichen und auch in Weingeist leicht löslichen wasserhellen Blättchen, die in Aether schwer löslich sind, sauer reagiren, keinen Geruch und anfangs sauern dann bittern Geschmack besitzen; bei 190° schmilzt sie, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, zersetzt sich in höherer Temperatur und verbrennt an der Luft erhitzt mit fahler Flamme. Von Salpetersäure und Königswasser und von schwefliger Säure und Eisenvitriol wird sie nicht verändert, phosphorige Säure scheidet beim Erwärmen eine durchdringend riechende ölige Flüssigkeit ab.

Die Lösung der Säure mit Barytwasser versetzt und dann mit Kohlensäure zur Entfernung des überschüssigen Baryts behandelt, lässt beim Verdunsten eine zerfliessliche, krystallinische Masse, welche äthylkakodylsaurer Baryt (wohl gemengt mit freier Aethylkakodylsäure) ist. — Salpetersaures Silberoxyd bringt einen gelben, flockigen, bald schwarz werdenden Niederschlag hervor; Eisenchlorid erzeugt einen braunen, Bleizucker einen weissen, Kupfervitriol einen grünlichen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen weissen Niederschlag. Das Quecksilberoxydsalz ist eine krystallinische, zerfliessliche Salzmasse.

Aethylkakodyljodür $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2As\\J\end{matrix}\right\}$. Eine ätherische Lösung des Aethylkakodyls wird mit einer gleichen Jodlösung versetzt; beim Verdunsten bleibt ein gelbes, leicht in Alkohol, nicht in Wasser lösliches

Oel, aus welchem Salpetersäure und Schwefelsäure Jod in Freiheit setzen, und salpetersaures Silberoxyd Jodsilber fällt.

§. 337. Arsenäthyl $(\mathrm{C_2 H_5})_3$ As. — Darstellung siehe §. 336. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, unangenehm dem Arsenwasserstoff ähnlich riechend, in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich. Es beginnt bei 140° zu sieden, der Siedepunkt steigt allmälig auf 180° und es findet unbedeutende Zersetzung statt; das spec. Gew. des Dampfes ist 5,2783. An der Luft absorbirt es Sauerstoff, raucht, entzündet sich aber in der Regel nur beim Erhitzen. Concentrirte Salpetersäure oxydirt es unter Feuererscheinung, verdünntere löst es unter Entwickelung rother Dämpfe zu salpetersaurem Arsenäthyloxyd, die Oxyde der edlen Metalle werden nicht davon reducirt; Schwefelsäure entwickelt beim Erwärmen damit schweflige Säure.

Die weingeistige Arsenäthyllösung mit Sublimat versetzt bildet einen weissen Niederschlag ($\mathrm{Hg_2 O}$, $(\mathrm{C_2 H_5})_3$ As $\mathrm{Cl_2}$?), der aus der erwärmten Flüssigkeit sich in voluminösen, weissen geruchlosen Nadeln absetzt; in heissem Weingeist und Wasser sind sie ziemlich löslich, beim Erhitzen schmelzen sie und sublimiren unter theilweiser Zersetzung; aus der Lösung fällt Ammoniak Quecksilberoxydul.

Arsenäthyloxyd $(\mathrm{C_2 H_5})_3$ As $\mathrm{O_2}$. Es entsteht durch Einwirkung der Luft auf eine ätherische Lösung des Arsenäthyls. Behandelt man das Product der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium erst mit Aether und den Rückstand mit Alkohol, so liefert dieser alkoholische Auszug bei der Destillation, nachdem der Weingeist übergegangen ist, gelblich gefärbtes, öliges Arsenäthyloxyd, das unangenehm riecht und zu Thränen reizt, in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether löslich ist; an der Luft raucht es nicht, oxydirt sich aber höher und es scheiden sich tafelförmige, sauer reagirende und geruchlose Blättchen ab, die an feuchter Luft zerfliessen und in Weingeist und Aether löslich sind. Die weingeistige Lösung des Arsenäthyloxyds reagirt nicht auf Lackmus und giebt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag.

Wird die Lösung des Arsenäthyls oder des Oxyds in Salpetersäure verdunstet, so bilden sich leicht zerfliessliche Krystalle (von salpetersaurem Arsenäthyloxyd).

Schwefelarsenäthyl $(\mathrm{C_2 H_5})_3$ As $\mathrm{S_2}$. Schöne säulenförmige Krystalle, die sich beim Kochen der ätherischen Lösung des Arsenäthyls mit Schwefelblumen bilden. Sie sind geruchlos, schmecken bitter und lösen sich leicht in Weingeist, warmem Wasser und kochendem Aether. An der Luft verändern sie sich, schmelzen bei 100° und zersetzen sich in höherer Temperatur. Von Salpetersäure wird es oxydirt, Salzsäure zersetzt es theilweise unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff — salpetersaures Silberoxyd fällt aus der wässrigen Lösung Schwefelsilber, Bleizucker und Kupfersalze erzeugen keine Niederschläge; beim Kochen mit Kalilauge schmilzt es ohne sich zu zersetzen.

Arsenäthylchlorür. Wird die weingeistige Lösung von Arsenäthyloxyd erst mit Salzsäure, dann mit Wasser versetzt, so fällt Arsenäthyloxyd und in der Flüssigkeit bleiben Spuren einer unerträglich riechenden und zu Thränen reizenden Verbindung (Arsenäthylchlorür).

Arsenäthylbromür $(C_2H_5)_3AsBr_2$. Gelblich gefärbte, schwach riechende, zerfliessliche Krystalle, die beim Verdunsten einer mit weingeistigem Brom gemischten weingeistigen Arsenäthyllösung sich bilden; in Weingeist sind sie löslich, nicht in Aether; beim Erhitzen schmelzen sie und brennen mit weisser Flamme; Chlor und Salpetersäure scheiden Brom ab, concentrirte Schwefelsäure entwickelt Bromwasserstoffsäure.

Arsenäthyljodür $(C_2H_5)_4AsJ_2$. Es scheidet sich als gelber flockiger Niederschlag beim Vermischen einer ätherischen Arsenäthyllösung mit einer gleichen Jodlösung ab. An der Luft zerfliesst das Arsenäthyljodür zu einer braunen Flüssigkeit; in Wasser und Weingeist ist es leicht, in Aether schwer löslich; Salzsäure lässt es in der Wärme unverändert, Salpetersäure und Schwefelsäure scheiden Jod ab, Kalilauge entzieht das Jod und bildet Arsenäthyloxyd, salpetersaures Silberoxyd und Bleizucker fällen aus der wässrigen Lösung sogleich Jodsilber und Jodblei; bei 160° schmilzt es, bei 190° verdampft es unter theilweiser Zersetzung.

§. 338. Arsenäthylium. Jodäthyl vereinigt sich mit Arsenäthyl zu Arsenäthyliumjodür, aus dessen Lösung frisch gefälltes Silberoxyd Jodsilber fällt; beim Verdunsten des Filtrats bleibt Arsenäthyliumoxydhydrat $\left(\begin{matrix}As(C_2H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}O_2\ ?\Big)$ als weisse, an der Luft Wasser und Kohlensäure anziehende Masse zurück. Es reagirt stark alkalisch, treibt Ammoniak aus seinen Salzen und fällt die Erden und die meisten Metalloxyde aus ihren Lösungen.

Saures schwefelsaures Arsenäthyliumoxyd $S_2H[As(C_2H_5)_4]O_8$. In Wasser und Weingeist leicht lösliche körnige Krystalle, die aus Arsenmethyliumjodür, schwefelsaurem Silberoxyd und Schwefelsäure erhalten werden.

Arsenäthyliumchlorür $As(C_2H_5)_4Cl + 8\,aq$. Die Lösung des Oxydhydrats in Salzsäure wird verdunstet; es bleiben zerfliessliche und in Weingeist leicht, in Aether nicht lösliche Krystalle, die beim Erhitzen schmelzen, ihr Krystallwasser verlieren und endlich unter Zersetzung sich vollständig verflüchtigen. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt Salzsäure, salpetersaures Silberoxyd fällt Chlorsilber, Sublimat fällt eine unlösliche weisse Doppelverbindung.

Die mit Platinchlorid versetzte concentrirte Lösung scheidet nach einiger Zeit kleine gelbe Krystalle, $As(C_2H_5)_4Cl, PtCl_2$, ab, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich sind.

Arsenäthyliumbromür $As(C_2H_5)_4Br$. Weisse, zerfliessliche Krystallmasse, ohne Geruch und leicht löslich in Weingeist.

Arsenäthyliumjodür $As(C_2H_5)_4J$. Es entsteht beim Zusammentreffen von Jodäthyl und Arsenäthyl und besteht aus farblosen, in Wasser und Weingeist leicht, in Aether nicht löslichen Nadeln, die beim Erhitzen zu Pulver zerfallen und weisse, an der Luft sich entzündende Dämpfe ausstossen. Salpetersäure scheidet Jod aus, Schwefelsäure ebenfalls und zugleich werden Jodwasserstoff und schweflige Säure frei.

§. 339. **Arsenmethyläthylium** erhält man in Verbindung mit den Salzbildern oder Schwefel bei Einwirkung von Jodäthyl, Bromäthyl, Chloräthyl oder Schwefeläthyl auf Kakodyl. — Werden Jodäthyl und Kakodyl zusammengebracht, so erfolgt nach einiger Zeit die Ausscheidung schöner Krystalle von **Arsenmethyläthyliumjodür**; zugleich entsteht Kakodyljodür,

$$\underset{\text{Jodäthyl}}{2\,(C_2\,H_5\,J)} + \underset{\text{Kakodyl}}{2\,(C\,H_3)_2\,As} = \underset{\text{Arsenmethyläthyliumjodür}}{(C\,H_3)_2\,(C_2\,H_5)_2\,As\,J} + \underset{\text{Kakodyljodür.}}{(C\,H_3)_2\,As\,J.}$$

Die Lösung des Arsenmethyläthyliumjodürs mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd behandelt liefert Jodsilber und das **salpetersaure**, $N[(CH_3)_2(C_2H_5)_2As]O_6$, oder **schwefelsaure Salz**, $S_2[(CH_3)_2(C_2H_5)_2As]_2O_8$, welche dentliche, aber zerfliessliche Krystalle bilden.

Bromäthyl und Kakodyl bilden **Arsenmethyläthyliumbromür** und **Kakodylbromür**. Chloräthyl wirkt erst bei 180°—200° auf Kakodyl ein, wobei **Arsenmethyläthyliumchlorür** und Kakodylchlorür entstehen. Das Arsenmethyläthyliumchlorür giebt mit Platinchlorid einen gelben, aus heissem Wasser in schönen Nadeln krystallisirenden Niederschlag, mit Sublimat entsteht eine in weissen Nadeln, mit Goldchlorid eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung.

Schwefeläthyl verwandelt das Kakodyl in der Hitze langsam in **Schwefelmethyläthylium** und in Schwefelkakodyl.

Antimonäthyle.

§. 340. Das Antimonäthyl (Stibäthyl) $Sb\begin{cases}C_2\,H_5\\C_2\,H_5\\C_2\,H_5\end{cases}$ entsteht durch doppelte Zersetzung aus dem Antimonkalium und Jod-, Brom- oder Chloräthyl; mit Jodäthyl vereinigt es sich zu Antimonäthyliumjodür (Stibäthyliumjodür) $Sb\,(C_2\,H_5)_4\,J$.

Antimonäthyl $(C_2\,H_5)_3\,Sb$. Man destillirt in einer Kohlensäureatmosphäre ein Gemenge von Antimonkalium und Sand mit Jodäthyl und rectificirt das Destillat in demselben Gase. — Das Antimonäthyl ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die stark nach Zwiebeln riecht, bei —29° nicht fest wird und bei 158°,5 siedet; die Dampfdichte ist 7,438; in Wasser ist es nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. Wird ein Tropfen an die Luft gebracht, so raucht er und entzündet sich darauf; bei unvollständigem Luftzutritt bildet sich Antimonäthyloxyd und antimonigsaures Antimonäthyloxyd. Schwefel und Selen vereinigen sich unter Wärmeentwickelung mit dem Antimonäthyl, Salpetersäure löst es in der Wärme unter Entwickelung von Stickoxyd, mit Salzsäuregas zusammengebracht entsteht Antimonäthylchlorür und Wasserstoff wird abgeschieden, concentrirte Salzsäure löst es gleichfalls unter Wasserstoffentwickelung, in Berührung mit Chlor und Brom entzündet es sich, mit Jod vereinigt es sich zu Antimonäthyljodür.

Antimonäthyloxyd $(C_2\,H_5)_3\,Sb\,O_2$. Eine weingeistige Antimonäthyllösung lässt man langsam an der Luft verdunsten und zieht das Oxyd aus dem Rückstande mit Aether, oder man versetzt die weingeistige Lösung mit Quecksilberoxyd oder zerlegt das schwefelsaure oder salpetersaure Antimonäthyloxyd mit Barytwasser. — Es ist eine zähe, bei längerem Stehen über Schwefelsäure ziemlich fest werdende Masse, in Wasser und Weingeist leicht, in Aether etwas weniger löslich; an der Luft verändert es sich nicht, beim Erhitzen stösst es weisse,

an der Luft sich entzündende Dämpfe aus. Von Kalium wird es in Antimonäthyl verwandelt; in verdünnter Salpetersäure und in Schwefelsäure löst es sich; Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure verwandeln es in die Chlor-, Brom- und Jodverbindung, Schwefelwasserstoff bildet damit Schwefelantimonäthyl. Rauchende Salpetersäure zersetzt es unter Feuererscheinung.

Schwefelsaures Antimonäthyloxyd $S_2[(C_2H_5)_3Sb]O_8$. Kleine weisse Krystalle, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether kaum löslich und etwas über 100° schmelzend. Salzsäure fällt aus ihrer Lösung Antimonäthylchlorür.

Salpetersaures Antimonäthyloxyd $N_2[(C_2H_5)_3Sb]O_{12}$. Schöne Krystalle, die sich in Wasser leicht, in Weingeist weniger und in Aether kaum lösen; in Salpetersäure lösen sie sich wenig. Sie schmelzen bei 62°,5, erstarren wieder bei 57° und explodiren bei stärkerem Erhitzen. Schwefelsäure treibt aus ihnen die Salpetersäure aus, Salzsäure bildet Antimonäthylchlorür; Schwefelwasserstoff ist ohne Einwirkung.

Antimonigsaures Antimonäthyloxyd $Sb_2[(C_2H_5)_3Sb]O_8$. Der weisse Rauch, welchen das Antimonäthyl an der Luft vor der Entzündung bildet, und die weisse Masse, welche zurückbleibt, wenn man die ätherische Lösung des Antimonäthyls an der Luft verdunsten lässt und das gebildete Antimonäthyloxyd mit einer Mischung von Weingeist und Aether auszieht, ist diese Verbindung. In Wasser und Weingeist ist sie löslich, die wässrige Lösung wird beim Erwärmen dick wie Stärkekleister und trocknet zu einer porcellanartigen Masse ein. Salzsäure zerlegt sie in Antimonchlorür und Antimonäthylchlorür, Salpetersäure bildet salpetersaures Antimonäthyloxyd.

Schwefelantimonäthyl $(C_2H_5)_3SbS_2$. Die ätherische Lösung des Stibäthyls wird mit Schwefelblumen gekocht. Silberglänzende, feine Nadeln, von widerlichem, dem Aethylsulfhydrat ähnlichem Geruch; in Wasser, Weingeist und heissem Aether sind sie leicht, in kaltem Aether schwer löslich; an der Luft sind sie unveränderlich. Sie schmelzen über 100° und zersetzen sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt; Kalium in das geschmolzene Schwefelantimonäthyl gebracht entwickelt Antimonäthyl. Säuren entwickeln Schwefelwasserstoff; die Lösung fällt aus den Metallsalzen Schwefelmetalle.

Schwefelantimon-Schwefelantimonäthyl $Sb_2[(C_2H_5)_3Sb]S_8$. Frisch gefälltes Schwefelantimon verwandelt sich in einer Lösung von Schwefelantimonäthyl in diese Verbindung; oder man leitet Schwefelwasserstoff durch die Lösung des antimonigsauren Antimonäthyloxyds. Hellgelber, nach Mercaptan riechender Niederschlag, bei 100° braunroth werdend, bei der Destillation Schwefeläthyl liefernd; Schwefelsäure scheidet Schwefelantimon aus und bildet schwefelsaures Antimonäthyloxyd.

Antimonäthylchlorür $(C_2H_5)_3SbCl_2$. Salzsäure fällt es aus dem salpetersauren Antimonäthyloxyd als farbloses Oel, von terpentinartigem Geruch, das in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich ist, bei —12° nicht fest wird und bei der Destillation sich zersetzt; concentrirte Schwefelsäure entwickelt Salzsäure.

Antimonäthylbromür $(C_2H_5)_3SbBr_2$. In die kalt gehaltene weingeistige Lösung des Antimonäthyls giesst man eine weingeistige Bromlösung und fällt mit Wasser. Farblose Flüssigkeit, die dem Terpentin ähnlich riecht und deren Dämpfe zu Thränen reizen; sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt bei —10°

und zersetzt sich bei der Destillation. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt Bromwasserstoff, Chlor scheidet Brom ab.

Antimonäthyljodür $(C_2 H_5)_3 Sb J_2$. Es entsteht beim Zusammenbringen von weingeistiger Antimonäthyllösung mit weingeistiger Jodlösung und bleibt beim Verdunsten des Weingeists in farblosen, langen Nadeln zurück. Es besitzt einen schwachen Geruch nach Antimonäthyl, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei $70^{0},5$, sublimirt in geringer Menge bei 100^{0} und zersetzt sich in etwas höherer Temperatur. Das Antimonäthyljodür verhält sich gegen Metallsalze wie eine Jodkaliumlösung. Chlor, Brom und Salpetersäure scheiden Jod aus, Salzsäure entwickelt Jodwasserstoffsäure, concentrirte Schwefelsäure ebenfalls Jodwasserstoffsäure und etwas Jod und schweflige Säure.

Mit Cyanquecksilber bildet es Krystalle.

§. 341. Antimonäthyliumoxydhydrat $\left.\begin{matrix}(C_2 H_5)_4 Sb \\ H\end{matrix}\right\} O_2$. Die Jodverbindung des Antimonäthyliums wird mit Silberoxyd zerlegt und das Filtrat im Vacuum verdunstet. — Farblose, dicke ölige Flüssigkeit, alkalisch und bitter schmeckend und Lackmus schnell bläuend; in Wasser und Weingeist ist das Antimonäthyliumoxydhydrat in jedem Verhältniss, in Aether nicht löslich. Das Ammoniak macht es aus seinen Salzen frei, viele Oxyde der schweren Metalle fällt es und Zinnoxyd und Thonerde werden durch den Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst.

Schwefelsaures Antimonäthyliumoxyd		$S_2[(C_2 H_5)_4 Sb]_2 O_8$,	krystallisirt.
Salpetersaures	„ „ „	$N (C_2 H_5)_4 Sb O_6$,	krystallisirt.
Kohlensaures	„ „ „	$C [(C_2H_5)_4Sb]_2O_6$,	zähe, zerfliessliche Masse.
Ameisensaures	„ „ „	$CH(C_2H_5)_4SbO_4$,	schwer lösliche Nadeln.
Essigsaures	„ „ „	$CH_3(C_2H_5)_4 Sb O_4$,	leichter lösliche Nadeln.

Das oxalsaure Salz krystallisirt, das bernsteinsaure krystallisirt nicht, das neutrale weinsaure bildet grosse, zerfliessliche Krystalle, das saure weinsaure feine Nadeln, das neutrale traubensaure grosse zerfliessliche Krystalle.

Schwefelantimonäthylium $\left.\begin{matrix}(C_2 H_5)_4 Sb \\ (C_2 H_5)_4 Sb\end{matrix}\right\} S_2$. Durch das Oxydhydrat wird Schwefelwasserstoff geleitet. Beim Verdunsten der Lösung bleibt eine ölige, gelbliche Flüssigkeit, die in Wasser und Weingeist leicht löslich ist und gegen Metallsalze sich verhält wie Schwefelkalium.

Antimonäthyliumchlorür $(C_2 H_5)_4 Sb Cl + 3$ aq. Das Oxydhydrat wird mit Salzsäure gesättigt, oder das Jodür (4 Aeq.) mit Quecksilberchlorid (3 Aeq.) gefällt. Der Niederschlag besteht aus $3 Hg J$, $(C_2 H_5)_4 Sb J$, in der Lösung bleibt das Antimonäthyliumchlorür. Krystallinische, sehr zerfliessliche Masse. — Sublimat giebt mit der concentrirten Lösung einen weissen Niederschlag: $3 Hg Cl$, $2 [(C_2 H_5)_4 Sb Cl]$; eine

in Wasser und Weingeist lösliche Verbindung, $3\,HgCl, (C_2H_5)_4SbCl$, entsteht beim Zusammenbringen des Jodürs (4 Aeq.) mit Sublimat (12 Aeq.)

$$4[(C_2H_5)_4SbJ] + 12\,HgCl = 3\,HgJ, (C_2H_5)_4SbJ + 3[3\,HgCl, (C_2H_5)_4SbCl].$$

Die weingeistige Lösung des Chlorürs giebt beim Abdampfen mit Platinchlorid eine gelbe, in Wasser und Weingeist ziemlich lösliche Verbindung $3\,PtCl_2, 2[(C_2H_5)_4SbCl]$.

Antimonäthyliumbromür $(C_2H_5)_4SbBr$. Es entsteht aus Bromwasserstoffsäure und dem Oxydhydrat. Weisse, nadelförmige Krystalle, in Wasser und Weingeist leicht löslich, aber nicht zerfliesslich.

Antimonäthyliumjodür $(C_2H_5)_4SbJ + 3$ aq. Antimonäthyl und Jodäthyl lässt man in der Wärme auf einander wirken. — Lange, bitter schmeckende Säulen, die an der Luft sich gelblich färben, in 5 Thl. Wasser, leichter in absolutem Alkohol und schwerer in Aether löslich sind. Aus warmer Lösung scheidet sich zuweilen ein Salz $2[(C_2H_5)_4SbJ] + 3$ aq. ab.

Die Lösung giebt mit Sublimat einen weissen, schon bei gelinder Wärme schmelzenden Niederschlag, $3\,HgJ, (C_2H_5)_4SbJ$, der in Wasser und Aether nicht, in kochendem Weingeist schwer löslich ist. Beim Schmelzen unter Wasser bei 70° erstarrt er erst zu einer weissen, nach einiger Zeit roth werdenden Masse; diese in heissem Weingeist gelöst, scheidet sich beim Erkalten wieder in weissen Krystallen aus. Beim Eintragen von Jodquecksilber in eine warme Lösung des Jodürs, so lange dieses noch seine rothe Farbe verliert, entsteht die Verbindung $3\,HgJ, 2[(C_2H_5)_4SbJ]$, die beim Erwärmen zu einem gelben Oele schmilzt.

Zinnäthyle.

§. 342. Durch Behandlung des Jodäthyls mit metallischem Zinn entsteht das Jodür des Zinnäthyls $\left.\begin{matrix}C_2H_5Sn\\C_2H_5Sn\end{matrix}\right\}$; es bildet sich zugleich mit andern Verbindungen des Zinns mit Aethyl bei Einwirkung des Jodäthyls auf eine Legirung des Zinns mit Natrium.

Folgende Verbindungen sollen sich bei dieser Operation bilden:

Zinnäthyl	=	$Sn(C_2H_5)$
Methylen-Zinnäthyl	=	$Sn_2(C_2H_5)_2$ (²/₂ Zinnäthyl)
Elayl-Zinnäthyl	=	$Sn_4(C_2H_5)_4$ (⁴/₄ Zinnäthyl)
Ace-Zinnäthyl	=	$Sn_4(C_2H_5)_3$ (⁴/₃ Zinnäthyl)
Methyl-Zinnäthyl	=	$Sn_2(C_2H_5)_3$ (²/₃ Zinnäthyl)
Aethyl-Zinnäthyl	=	$Sn_4(C_2H_5)_5$ (⁴/₅ Zinnäthyl)
		$Sn_6(C_2H_5)_4$ (⁶/₄ Zinnäthyl).

Zinnäthyl $C_4H_{10}Sn_2$. Jodäthyl wird mit Zinn in zugeschmolzenen Röhren auf 160° bis 180° erhitzt, oder den mittelst einem Hohlspiegel concentrirten Sonnenstrahlen ausgesetzt; das gebildete Zinnäthyljodür wird mit kochendem Weingeist ausgezogen, die Lösung verdunstet, mit salpetersaurem Silberoxyd das Jod aus der wässrigen Lösung des Jodürs als Jodsilber gefällt und endlich aus dem Filtrat mit Zink das Zinnäthyl abgeschieden. Es findet sich auch unter den Producten, die aus Jodäthyl und Zinnnatrium entstehen.

Farbloses Oel, von reizendem Geruch, bei —12° nicht fest werdend und bei 150° unter Zersetzung siedend; es ist löslich in Aether, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Wasser. Die ätherische Lösung scheidet beim Verdunsten an der Luft Zinnäthyloxyd ab; mit Chlor,

Brom und Jod vereinigt es sich direct zu Zinnäthylchlorür, -bromür und -jodür.

Zinnäthyloxyd $\left.\begin{matrix}(C_2 H_5) Sn \\ (C_2 H_5) Sn\end{matrix}\right\} O_2$. Es entsteht durch Oxydation des Zinnäthyls an der Luft und kann mit Ammoniak aus den Salzen des Zinnäthyls gefällt werden. Weisses, amorphes Pulver, eigenthümlich riechend, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in den Säuren und fixen Alkalien löslich.

Salpetersaures Zinnäthyloxyd $N[(C_2 H_5) Sn] O_6$. Das Zinnäthyljodür wird mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt und die filtrirte Lösung verdunstet; oder man löst Zinnäthyloxyd in verdünnter Salpetersäure. Grosse Krystalle, beim Erhitzen zuerst schmelzend, dann heftig verbrennend.

Schwefelsaures Zinnäthyloxyd $S_2 [(C_2 H_5) Sn]_2 O_8$. In Wasser und Alkohol lösliche kleine Schuppen.

Phosphorsaures, kohlensaures und oxalsaures Zinnäthyloxyd sind unlöslich in Wasser, ameisensaures, essigsaures und weinsaures Zinnäthyloxyd sind löslich und krystallisirbar.

Schwefelzinnäthyl soll durch Schwefelwasserstoff aus dem Jodür in Form von Tropfen, die langsam erstarren, und in Alkohol löslich, in Wasser unlöslich sind, abgeschieden werden.

Zinnäthylchlorür $\left.\begin{matrix}(C_2 H_5) Sn \\ Cl\end{matrix}\right\}$. Farblose Nadeln, die beim Verdunsten der Lösung des Zinnäthyloxyds in Salzsäure anschiessen; sie besitzen einen starken Geruch, schmelzen etwas über 30° und sublimiren in gelinder Wärme.

Zinnäthylbromür $\left.\begin{matrix}(C_2 H_5) Sn \\ Br\end{matrix}\right\}$. Leicht schmelzbare Nadeln.

Zinnäthyljodür $\left.\begin{matrix}(C_2 H_5) Sn \\ J\end{matrix}\right\}$. Es wird direct aus Zinn und Jodäthyl erhalten, oder durch Vermischen ätherischer Jod- und Zinnäthyllösungen. Lange glänzende Nadeln, die gelblich gefärbt sind, wenn die Lösung dem Sonnenlichte ausgesetzt war und dann stark nach Rüben riechen. Sie schmelzen bei 38°, sublimiren unter unbedeutender Zersetzung in höherer Temperatur und sieden bei 240° unter theilweiser Zersetzung. Weingeist und Aether lösen das Zinnäthyljodür leicht, kaltes Wasser löst es wenig, beim Kochen damit zersetzt es sich in Zinnäthyloxyd und Jodwasserstoffsäure.

§. 343. Die eben erwähnten Verbindungen des Aethyls mit Zinn, welche bei Einwirkung des Zinnnatriums auf Jodäthyl sich bilden, sind bei gewöhnlicher Temperatur dick oder ölig; sie sind löslich in Aether, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, riechen nach gefaulten Früchten und beim Reiben zwischen den Fingern stark nach Zinn; an der Luft entzünden sie sich nicht und rauchen auch nicht; angezündet brennen sie mit leuchtender Flamme, sprühen Funken und verbreiten einen dicken Rauch. — Die alkoholischen Lösungen bilden beim Verdunsten an der Luft Oxyde, die entweder amorphe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Pulver, oder dickflüssige, krystallisirbare, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche Massen sind. Die in Weingeist unlöslichen Oxyde werden durch Ammoniak aus den Lösungen ihrer Salze gefällt, die andern treiben das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Die Zinnäthyle, deren Oxyde

unlöslich sind, bilden geruchlose und krystallisirbare Salze; die andern flüssige und stark nach Senföl riechende Chlorüre, Bromüre und Jodüre. — Die ätherische Lösung der Zinnäthyle scheidet metallisches Silber aus weingeistigem, salpetersaurem Silberoxyd ab. Concentrirte Salpetersäure entzündet die Zinnäthyle mit Explosion, verdünnte Salpetersäure löst sie unter Entwickelung rother Dämpfe; mit Chlor, Brom und Jod vereinigen sie sich leicht, die Jodüre sind löslich in Weingeist; in wässrigen Säuren lösen sie sich unter Wasserstoffentwickelung.

Zur Darstellung dieser Zinnäthyle oder ihrer Jodüre übergiesst man ein Gemenge von gepulvertem Zinnnatrium (6 Thl. Zinn und 1 Thl. Natrium) und Sand in einem Kolben mit Jodäthyl; es wird so viel Wärme frei, dass das überschüssige Jodäthyl abdestillirt; man bringt wiederum Jodäthyl hinzu und wiederholt dieselbe Operation zum dritten Mal, wenn noch unverändertes Zinnnatrium vorhanden ist, welches daran erkannt wird, dass eine Probe mit Wasser noch Wasserstoff entwickelt. Der Inhalt des Kolbens wird in Aether geschüttet, nach einigen Stunden die ätherische Lösung abgegossen und von einem sich ausscheidenden braunen Körper abfiltrirt, darauf mit Alkohol vermischt und der Aether abdestillirt; es scheidet sich am Boden ein Gemenge von Zinnäthylen als terpentinartige Masse ab, von welcher auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen Mutterlauge — so lange als ein Tropfen derselben noch metallisches Silber aus einer Silberlösung abscheidet — der Rest gefällt wird; in Lösung bleiben dann nur Jodüre der Zinnäthyle.

Zur Trennung der Zinnäthyle verwandelt man sie in Jodüre durch Zusatz von ätherischer Jodlösung zur Lösung derselben in Aether und erhält dann einige krystallisirt; oder man stellt mit Silberoxyd aus den Jodüren die Oxyde dar, von welchen einige in Alkohol löslich, andere unlöslich sind; oder endlich man trennt die schwefelsauren Salze durch Krystallisation.

a. $Sn_2(C_2H_5)_2$. Das **Oxyd** ist amorph; das **Chlorür** $Sn_2(C_2H_5)_2Cl$ krystallisirt aus der heissen alkoholischen Lösung in Blättchen, das **Jodür** in kleinen harten Tafeln. Das Jodür ist in grosser Menge in dem Produkt enthalten, welches sich aus Jodäthyl und Zinn in einigen Stunden bildet.

b. $Sn_4(C_2H_5)_4$. Das **Oxyd** ist amorph; das **salpetersaure Salz** $N[Sn_4(C_2H_5)_4]O_6$ bildet in Aether lösliche Krystalle. Das **Chlorür**, **Bromür** und **Jodür** $Sn_4(C_2H_5)_4J$ krystallisiren.

c. $Sn_4(C_2H_5)_3$. Das **salpetersaure Salz** $N[Sn_4(C_2H_5)_3]O_6$ besteht aus kleinen, in Alkohol leicht, in Aether wenig löslichen Krystallen; das **Jodür** $Sn_4(C_2H_5)_3J$ bildet in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht lösliche Nadeln.

d. $Sn_2(C_2H_5)_3$. Das **Oxydhydrat** bildet Krystalle, die unter 100° schmelzen und sich allmälig verflüchtigen, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Mit den Säuren vereinigt es sich zu meistens krystallisirenden Salzen. Das **Chlorür**, **Bromür** und **Jodür** $Sn_2(C_2H_5)_3J$ sind Flüssigkeiten, die sich unzersetzt verflüchtigen lassen; das Jodür siedet zwischen 180° und 200°.

e. $Sn_4(C_2H_5)_5$. Das **Oxydhydrat** krystallisirt aus alkoholischer Lösung in Warzen, in Wasser ist es nicht, in Aether leicht löslich; das **schwefelsaure Salz** schiesst aus alkoholischer Lösung in kleinen Nadeln an. Das **Jodür** $Sn_4(C_2H_5)_5J$ ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, ebenso das **Chlorür** und **Bromür**.

Wismuthäthyle.

§. 344. Durch Einwirkung des Jodäthyls auf eine Legirung von Wismuth und Natrium entsteht **Wismuthtriäthyl** $Bi\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$; Quecksilberchlorid führt sie unter gewissen Umständen in **Wismuthäthyl** $(C_2H_5)Bi$ über.

Wismuthtriäthyl $C_6 H_{15} Bi$. In einem Kolben wird gepulvertes Wismuth-Natrium mit Jodäthyl übergossen, nachdem dann durch die Wärmeentwickelung das überschüssige Jodäthyl abdestillirt ist, zur Masse von Luft befreites Wasser gefügt und im Wasserbade bis zum Erweichen erwärmt; man zieht darauf mit Aether das Wismuthtriäthyl aus, destillirt nach Zusatz von Wasser den Aether ab und verflüchtigt das Wismuthtriäthyl mit den Wasserdämpfen. Die Luft muss bei allen Operationen ausgeschlossen bleiben.

Leicht bewegliche, unangenehm riechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht und sich entzündet; schon bei 50°—60° fängt das Wismuthäthyl an sich zu zersetzen und bei 150° erfolgt heftige Explosion, dagegen verflüchtigt es sich mit Wasserdämpfen, sogar schon mit Aetherdämpfen. In Wasser ist es nicht, in Aether schwer, in Alkohol leicht löslich; die Lösungen und das mit Wasser bedeckte Wismuthtriäthyl setzen an der Luft Wismuthoxydhydrat ab.

In sehr verdünnter Salpetersäure löst es sich unter schwacher Stickoxydentwickelung und nach einiger Zeit scheiden sich nadelförmige, wenig beständige Krystalle ab. Beim Kochen der weingeistigen Lösung mit Schwefelblumen tritt der Geruch nach Schwefeläthyl auf und Schwefelwismuth wird gefällt.

Die salpetersaure Lösung des Wismuthtriäthyls oder das darüber bei Luftzutritt längere Zeit gestandene Wasser liefert mit Schwefelwasserstoff eine gelbe, bald braun werdende Verbindung $(C_2 H_5)_3 Bi S_2 + 2 Bi S_3$; sie riecht durchdringend und löst sich in Schwefelammonium.

Wird die mässig concentrirte weingeistige Wismuthtriäthyllösung mit Jod, so lange noch dessen Farbe verschwindet, versetzt und zum Filtrat eine grosse Menge auf 40° erwärmten Wassers gefügt, so scheidet sich am Boden eine rubinroth gefärbte Flüssigkeit aus und die abgegossene wässrige Flüssigkeit giebt beim Erkalten nadelförmige, rothe Krystalle $(Bi_3 (C_2 H_5)_3 J_5)$, die in Wasser wenig, in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich sind.

Die weingeistige Lösung auf gleiche Weise mit Brom und Wasser behandelt, setzt ein weisses Pulver ab, nimmt saure Reaction an und liefert mit Schwefelwasserstoff wieder die Verbindung $(C_2 H_5)_3 Bi S_2, 2 Bi S_3$. Wird die weingeistige Lösung in eine weingeistige Sublimatlösung gegossen, so fällt Quecksilberchlorür; giesst man umgekehrt diese Lösung in jene, welche mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt ist, so entsteht ein voluminöser, beim Erwärmen sich wieder lösender Niederschlag und beim Erkalten scheiden sich krystallinische Blättchen von Quecksilberäthylchlorür $(C_2 H_5) Hg_2 Cl$ aus, während die Verbindung $(C_2 H_5) Bi Cl_2$ gelöst bleibt.

$$4 Hg Cl + \underset{\text{Wismuthtriäthyl}}{(C_2 H_5)_3 Bi} = 2 \underset{\text{Quecksilberäthylchlorür}}{[(C_2 H_5) Hg_2 Cl]} + \underset{\text{Wismuthäthylchlorür.}}{(C_2 H_5) Bi Cl_2}.$$

§. 345. Wismuthäthyl. Das Wismuthäthyloxyd $[(C_2 H_5) Bi O_2)$ ist wahrscheinlich der gelbweisse Niederschlag, den Ammoniak in der Lösung des Jodürs hervorbringt; über Schwefelsäure im leeren Raume getrocknet ist es gelb und amorph und entzündet sich sogleich in Berührung mit der Luft.

Salpetersaures Wismuthäthyloxyd $N_2[(C_2H_5)Bi]O_{12}$ wird durch Zersetzung des Jodürs mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten; die Lösung im luftleeren Raume verdunstet, hinterlässt eine strahlig krystallinische Masse, nach ranziger Butter riechend und bei 40° verpuffend; die Lösung im Wasserbade verdunstet wird zersetzt und hinterlässt basisch salpetersaures Wismuthoxyd.

Schwefelsaures Wismuthäthyloxyd ebenso mit schwefelsaurem Silberoxyd dargestellt zersetzt sich schon beim Verdunsten der Lösung im leeren Raume.

Wismuthäthylchlorür $[(C_2H_5)Bi\,Cl_2]$ bleibt in kleinen Krystallen, wenn die von Quecksilberäthylchlorür filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet wird.

Wismuthäthyljodür $(C_2H_5)Bi\,J_2$. Jodkalium wird zur Lösung des Chlorürs gefügt, dann Wasser bis zum Eintreten starker Trübung hinzugesetzt und bis zum Klarwerden erwärmt; beim Erkalten scheiden sich goldgelbe Blättchen aus, die in Wasser kaum, schwer in Aether und leicht in Alkohol löslich sind. Schwefelwasserstoff bringt in der weingeistigen Lösung einen Niederschlag von Schwefelwismuth hervor.

Bleiäthyle.

§. 346. Sie bilden sich beim Zusammenbringen von Jodäthyl mit Bleinatrium; Aether zieht sie nach beendigter Reaction aus und hinterlässt ein Gemenge der Bleiäthyle, die dünnflüssig, flüchtig, unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol und Aether sind. An der Luft rauchen sie nicht; beim Verdunsten der ätherischen oder weingeistigen Lösung an der Luft scheidet sich ein weisses, amorphes Pulver aus, das krystallisirbare Salze bildet, während in der Lösung $^2/_3$ Bleiäthyloxyd (Methplumbäthyl) $Pb_2(C_2H_5)_3$ bleibt.

Bleiäthyloxydhydrat wird aus dem salpetersauren Salz mit Kali abgeschieden und mit Aether aufgenommen, der es nach dem Verdunsten als dickflüssige, bald krystallisirende Masse zurücklässt. Das Oxydhydrat ist in Wasser etwas, in Weingeist und Aether leicht löslich, verdampft beim Erwärmen unter Verbreitung weisser zum Niesen reizender Dämpfe, reagirt alkalisch, fühlt sich schlüpfrig an und zieht aus der Luft Kohlensäure an.

Salpetersaures Bleiäthyl $N[Pb_2(C_2H_5)_3]O_6$. Die weingeistige Lösung der gemengten Radicale wird mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt; beim Verdunsten des Filtrats bleibt das salpetersaure Salz als dickölige, nach Butter riechende Flüssigkeit zurück, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt; beim Erhitzen verpufft es schwach.

Schwefelsaures Bleiäthyl $S_2[Pb_2(C_2H_5)_3]_2O_8$. Blendend weisseer in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslicher Niederschlag, der auf Zusatz von Schwefelsäure zur weingeistigen Lösung des Oxydhydrats, so dass letzteres im Ueberschuss bleibt, sich ausscheidet; aus sauren Lösungen schiesst es in ziemlich grossen Krystallen an.

Kohlensaures Bleiäthyl $C[Pb_2(C_2H_5)_3]_2O_6$. Die weingeistige Lösung des Oxydhydrats lässt man an der Luft verdunsten. Kleine, glänzend, Krystalle, in Wasser kaum, in Weingeist und Aether wenig löslich.

Bleiäthylchlorür $Pb_2 (C_2 H_5)_3 Cl$. Die Lösung des schwefelsauren Salzes wird mit Chlorbarium versetzt und mit Aether geschüttelt, der beim Verdunsten das Chlorür in langen, glänzenden Nadeln absetzt; es ist in Weingeist und Aether leicht löslich, riecht senfölartig und verpufft bei gelindem Erhitzen im Röhrchen.

Bleiäthylbromür $Pb_2 (C_2 H_5)_3 Br$. Wird wie vorige Verbindung aus dem schwefelsauren Salze mit Bromkalium dargestellt; es krystallisirt in langen Nadeln.

Versucht man das Jodür auf gleiche Weise mittelst Jodkalium darzustellen, so scheidet die ätherische Lösung beim Verdunsten Jodblei aus; erhitzt man die noch unzersetzte Verbindung mit Wasser, so fällt sogleich Jodblei; es geht eine senfölartig riechende Flüssigkeit über, die das Jodür eines anders zusammengesetzten Bleiäthyls ist.

Quecksilberäthyl.

§. 347. Jodäthyl und Quecksilber scheiden im zerstreuten Lichte nach einiger Zeit Krystalle von Quecksilberäthyljodür ab, im Sonnenlichte wird nur Jodquecksilber und Aethyl erhalten. Aus Sublimat und Wismuthtriäthyl bilden sich Wismuthäthylchlorür und Quecksilberäthylchlorür (§. 344).

Quecksilberäthyloxydhydrat. Man zersetzt das Jodür mit Silberoxyd und verdunstet die Flüssigkeit, zuletzt im leeren Raume. Es bleibt ein öliges, in Wasser und Weingeist leicht lösliches Liquidum, das alkalisch reagirt, sich schlüpfrig anfühlen lässt und Blasen auf der Haut verursacht, das Ammoniak aus seinen Salzen in Freiheit setzt und die Lösungen vieler Metallsalze fällt. Mit Zink susammengebracht entsteht Zinkamalgam und in der Lösung bleibt Zinkäthyl.

Salpetersaures Quecksilberäthyloxyd $N [(C_2 H_5) Hg_2] O_6$. In Wasser und Weingeist leicht lösliche talgartige Masse, beim Erhitzen unter schwachem Verpuffen verbrennend.

Schwefelsaures Quecksilberäthyloxyd $S_2 [(C_2 H_5) Hg_2]_2 O_8$. Silberglänzende Blättchen.

Phosphorsaures Quecksilberäthyloxyd ist eine zähe, durchscheinende Masse; kohlensaures, oxalsaures und essigsaures Quecksilberäthyloxyd sind krystallisirbar.

Schwefelquecksilberäthyl $\left.\begin{matrix}(C_2 H_5) Hg_2\\(C_2 H_5) Hg_2\end{matrix}\right\} S_2$. Gelblichweisser, pulveriger Niederschlag, den Schwefelammonium in der weingeistigen Lösung des Chlorürs hervorbringt; in überschüssigem Schwefelammonium und in Aether ist er löslich und krystallisirt aus der ätherischen Lösung beim Verdunsten.

Quecksilberäthylchlorür $(C_2 H_5) Hg_2 Cl$. Silberglänzende Blättchen, nicht in Wasser, wenig in Aether und kaltem Weingeist, leicht in heissem Weingeist löslich; sie sublimiren schon bei 40° und schmelzen im Wasserbade.

Quecksilberäthylbromür $(C_2 H_5) Hg_2 Br$. Aus dem Oxydhydrat wird es mit Bromwasserstoffsäure oder mit Brom dargestellt und gleicht vollkommen dem Chlorür.

Quecksilberäthyljodür (C_2H_5) Hg_2J. Weisse Blättchen, bei 100° langsam sublimirend, in höherer Temperatur schmelzend; im Sonnenlicht färben sie sich roth und verwandeln sich in Jodquecksilber; in Wasser sind sie kaum, in Alkohol und Aether schwierig löslich.

Quecksilberäthylcyanür bildet sich aus Blausäure und dem Oxydhydrat; es ist krystallinisch, in Weingeist und Aether leicht löslich und verflüchtigt sich leicht beim Erhitzen mit widerwärtigem Geruch.

Propionylgruppe.

§. 348. Das in den Verbindungen dieser Reihe vorkommende Radical Propionyl $C_3H_5O_2$ lässt sich ansehn als Aethyl-Formyl $C(C_2H_5)O_2$.

Die wichtigsten bis jetzt bekannten Glieder dieser Gruppe sind:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\H\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}.$$

Typus — Propylaldehyd, Propylal — Propion.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2;\quad \left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2;\quad \left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\C_3H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2;\quad \left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2.$$

Typus — Propionsäure — Propionsäure-anhydrid — Propionsäure-Aethyläther.

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\};\quad N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.;\quad N\left\{\begin{matrix}C_3H_5O_2\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Typus — Typus — Propionamid.

Propylaldehyd $C_3H_6O_2$.

§. 349. Er findet sich unter den Oxydationsproducten der Proteïnsubstanzen bei Behandlung derselben mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Die mit den Wasserdämpfen bei dieser Operation übergehenden Verbindungen bestehen aus Säuren und Aldehyden; man neutralisirt das Destillat mit Kreide, destillirt die Aldehyde ab, entfernt das meiste Wasser durch mehrere Destillationen, indem man nur die zuerst übergehenden Antheile auffängt, welche die Aldehyde enthalten, dann den Rest des Wassers durch Destillation über Chlorcalcium und trennt endlich den zwischen 65°—70° siedenden Theil von dem Uebrigen.

Neutrales, angenehm ätherisch riechendes Liquidum, zwischen 55° und 65° siedend; die Dampfdichte ist 2,111. An der Luft, besonders schnell in Berührung mit Platinschwarz, wird der Propylaldehyd sauer.

Propylal $C_3 H_6 O_2$. Es tritt zugleich mit dem Propion bei trockner Destillation einiger butteressigsaurer Salze — des Barytsalzes, Kalksalzes, Bleisalzes u. s. w. — auf und entsteht wahrscheinlich auf gleiche Weise aus den propionsauren Salzen. — Es ist eine farblose Flüssigkeit, die mit Wasser, Weingeist und Aether mischbar ist, einen eigenthümlichen Geruch besitzt und bei 66° siedet; von Kali wird sie beim Erwärmen gelb gefärbt, aus einer ammoniakalischen Silberlösung scheidet sie beim Kochen Silber aus, mit wässriger und ätherischer Ammoniaklösung und mit trocknem Ammoniakgas bildet sie kein Propylal-ammoniak; in den concentrirten Lösungen der schwefligsauren Alkalien löst sie sich unter Wärmeentwickelung, es scheiden sich aber nur nach langem Stehen Krystalle der schwefligsauren Propylal-Alkalien ab.

Propion $C_5 H_{10} O_2$.

§. 350. Propionsaurer oder butteressigsaurer Baryt (oder Kalk oder Bleioxyd) werden der trocknen Destillation unterworfen, das Destillat entwässert und mit eingesenktem Thermometer rectificirt.

Propion aus propionsaurem Baryt ist eine farblose angenehm riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; der Siedepunkt ist 100°. — Von rauchender Salpetersäure wird das Propion heftig angegriffen und liefert Propionsäure.

Propion aus buttersauren Salzen trennt man von Propylal u. s. w. durch Destillation, indem der zwischen 95° und 120° siedende Theil für sich aufgefangen und mit zweifach schwefligsaurem Natron geschüttelt wird; die ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst, an der Luft getrocknet und mit einer Lösung von kohlensaurem Natron destillirt; das Destillat endlich mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt.

Der Siedepunkt ist 110°. Mit den zweifach schwefligsauren Alkalien bildet es krystallisirende Verbindungen.

Schwefligsaures Propion-Kalium $C_5 H_9 K S_2 O_6 + 3$ aq. Kleine, perlmutterglänzende Schuppen.

Schwefligsaures Propion-Natrium $C_5 H_9 Na S_2 O_6 + 3$ aq. Gleicht der vorigen Verbindung.

Schwefligsaures Propion-Ammoniak ist sehr leicht löslich, so dass es kaum in Krystallen erhalten werden kann.

§. 351. Metaceton $C_6 H_{10} O_2$?. Es tritt bei Destillation des Gummis, Zuckers oder der Stärke mit überschüssigem Kalk, bei trockner Destillation des milchsauren Kalkes auf und ist in den Destillationsproducten des Holzes enthalten. — Ein Thl. Zucker wird mit drei Thln. gebranntem Kalk in einem geräumigen Gefässe erhitzt, die übergehende ölige Flüssigkeit durch Schütteln mit Wasser von Aceton befreit und das auf dem Wasser schwimmende Oel durch Destillation mit eingesenktem Thermometer gereinigt.

Das Metaceton ist eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und bei 84° siedend. — Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt liefert es Kohlensäure, Essigsäure und Propionsäure. Von schmelzendem Kalihydrat wird ein Theil in Propionsäure übergeführt.

Propionsäure (Metacetonsäure) $C_3 H_6 O_4$.

§. 352. Sie entsteht aus Cyanäthyl durch Kochen mit verdünnten Säuren oder mit Kalilauge,

$$\underset{\text{Cyanäthyl}}{C_3 H_5 N} + 4 H O = \underset{\text{Propionsäure;}}{C_3 H_6 O_4} + N H_3;$$

aus Propylaldehyd, Propion und Metaceton bei Behandlung mit oxydirenden Substanzen; aus Angelicasäure bei Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat und ebenso aus Zucker, Gummi, Stärke und Mannit; aus Oelsäure bei Oxydation mit Salpetersäure und aus den Proteïnsubstanzen bei Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure; aus dem Glycerin durch Gährung; aus der mit Kreide und altem Käse vermischten Zuckerlösung durch Gährung unter 20°. Bei Fäulniss der Linsen und Erbsen unter Wasser soll Propionsäure zugleich mit Buttersäure sich bilden. Die durch Gährung aus rohem weinsaurem Kalk entstandene Säure ist Butteressigsäure, wahrscheinlich auch die auf gleiche Weise aus Citronensäure dargestellte Säure; bei Gährung der Lederabfälle mit Kleie tritt Buttersäure auf.

In einem Kolben, der so mit einem Kühlapparat verbunden ist, dass die condensirten Dämpfe wieder zurückfliessen, wird das Cyanäthyl mehrere Stunden mit weingeistigem Kali gekocht, dann die Masse zur Trockne verdunstet und mit mässig verdünnter Schwefelsäure das gebildete propionsaure Kali zersetzt; um das Wasser zu entfernen, löst man Chlorcalcium im Destillate auf und rectificirt die abgeschiedene Propionsäure mit eingesenktem Thermometer.

Die Propionsäure ist ein wasserhelles zugleich nach Buttersäure und Acrylsäure riechendes Liquidum, das in niedriger Temperatur in Blättern krystallisirt und bei 142° siedet. In Wasser löst sich die Säure in jedem Verhältniss, durch Chlorcalcium und Phosphorsäure wird sie aus der Lösung wieder abgeschieden.

Die Salze sind löslich in Wasser und meistens krystallisirbar. Mit arseniger Säure erhitzt entwickeln sie Kakodylgeruch.

Propionsaures Ammoniak wird durch Phosphorsäureanhydrid in Cyanäthyl (Propionitril) verwandelt.

Propionsaures Kali $C_3 H_5 K O_4$. Zerfliessliches Salz, das durch absoluten Weingeist aus der concentrirten Lösung in Blättchen abgeschieden wird.

Propionsaures Natron $C_3 H_5 Na O_4$. Es krystallisirt sehr schwierig und bleibt beim Verdunsten der Lösung als talgartige Masse. Mit essigsaurem Natron bildet es zuweilen ein in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz $C_3 H_5 Na O_4, C_2 H_3 Na O_4 + 9$ aq.

Propionsaurer Baryt $C_3 H_5 Ba O_4 +$ aq. Farblose Prismen in 1,3 Thln. Wasser von 16°, kaum in absolutem Alkohol, ziemlich in kochendem Weingeist von 85 pCt. löslich; das Krystallwasser entweicht bei 100°.

Propionsaurer Kalk $C_3 H_5 Ca O_4 +$ aq. Büschelförmig vereinigte Prismen, die bei 100° das Krystallwasser verlieren.

Propionsaure Magnesia krystallisirt nicht.

Propionsaures Zinkoxyd. Farblose Blätter, die bei 100° Säure verlieren und in höherer Temperatur ein flüchtiges Metallsalz geben.

Propionsaures Bleioxyd trocknet zu einer durchsichtigen amorphen Masse ein; Ammoniak bringt einen Niederschlag hervor, der aus heissem Wasser in Nadeln auskrystallisirt und ein basisches Salz $C_3 H_5 Pb O_4 Pb O$ ist.

Bleiäthylchlorür $Pb_2(C_2H_5)_3Cl$. Die Lösung des schwefelsauren Salzes wird mit Chlorbarium versetzt und mit Aether geschüttelt, der beim Verdunsten das Chlorür in langen, glänzenden Nadeln absetzt; es ist in Weingeist und Aether leicht löslich, riecht senfölartig und verpufft bei gelindem Erhitzen im Röhrchen.

Bleiäthylbromür $Pb_2(C_2H_5)_3Br$. Wird wie vorige Verbindung aus dem schwefelsauren Salze mit Bromkalium dargestellt; es krystallisirt in langen Nadeln.

Versucht man das Jodür auf gleiche Weise mittelst Jodkalium darzustellen, so scheidet die ätherische Lösung beim Verdunsten Jodblei aus; erhitzt man die noch unzersetzte Verbindung mit Wasser, so fällt sogleich Jodblei; es geht eine senfölartig riechende Flüssigkeit über, die das Jodür eines anders zusammengesetzten Bleiäthyls ist.

Quecksilberäthyl.

§. 347. Jodäthyl und Quecksilber scheiden im zerstreuten Lichte nach einiger Zeit Krystalle von Quecksilberäthyljodür ab, im Sonnenlichte wird nur Jodquecksilber und Aethyl erhalten. Aus Sublimat und Wismuthtriäthyl bilden sich Wismuthäthylchlorür und Quecksilberäthylchlorür (§. 344).

Quecksilberäthyloxydhydrat. Man zersetzt das Jodür mit Silberoxyd und verdunstet die Flüssigkeit, zuletzt im leeren Raume. Es bleibt ein öliges, in Wasser und Weingeist leicht lösliches Liquidum, das alkalisch reagirt, sich schlüpfrig anfühlen lässt und Blasen auf der Haut verursacht, das Ammoniak aus seinen Salzen in Freiheit setzt und die Lösungen vieler Metallsalze fällt. Mit Zink susammengebracht entsteht Zinkamalgam und in der Lösung bleibt Zinkäthyl.

Salpetersaures Quecksilberäthyloxyd $N[(C_2H_5)Hg_2]O_6$. In Wasser und Weingeist leicht lösliche talgartige Masse, beim Erhitzen unter schwachem Verpuffen verbrennend.

Schwefelsaures Quecksilberäthyloxyd $S_2[(C_2H_5)Hg_2]_2O_8$. Silberglänzende Blättchen.

Phosphorsaures Quecksilberäthyloxyd ist eine zähe, durchscheinende Masse; kohlensaures, oxalsaures und essigsaures Quecksilberäthyloxyd sind krystallisirbar.

Schwefelquecksilberäthyl $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)Hg_2\\(C_2H_5)Hg_2\end{matrix}\right\}S_2$. Gelblichweisser, pulveriger Niederschlag, den Schwefelammonium in der weingeistigen Lösung des Chlorürs hervorbringt; in überschüssigem Schwefelammonium und in Aether ist er löslich und krystallisirt aus der ätherischen Lösung beim Verdunsten.

Quecksilberäthylchlorür $(C_2H_5)Hg_2Cl$. Silberglänzende Blättchen, nicht in Wasser, wenig in Aether und kaltem Weingeist, leicht in heissem Weingeist löslich; sie sublimiren schon bei 40° und schmelzen im Wasserbade.

Quecksilberäthylbromür $(C_2H_5)Hg_2Br$. Aus dem Oxydhydrat wird es mit Bromwasserstoffsäure oder mit Brom dargestellt und gleicht vollkommen dem Chlorür.

Quecksilberäthyljodür $(C_2H_5)Hg_2J$. Weisse Blättchen, bei 100° langsam sublimirend, in höherer Temperatur schmelzend; im Sonnenlicht färben sie sich roth und verwandeln sich in Jodquecksilber; in Wasser sind sie kaum, in Alkohol und Aether schwierig löslich.

Quecksilberäthylcyanür bildet sich aus Blausäure und dem Oxydhydrat; es ist krystallinisch, in Weingeist und Aether leicht löslich und verflüchtigt sich leicht beim Erhitzen mit widerwärtigem Geruch.

Propionylgruppe.

§. 348. Das in den Verbindungen dieser Reihe vorkommende Radical **Propionyl** $C_3H_5O_2$ lässt sich ansehn als Aethyl-Formyl $C(C_2H_5)O_2$.

Die wichtigsten bis jetzt bekannten Glieder dieser Gruppe sind:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\};\qquad \left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\H\end{matrix}\right\};\qquad \left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}.$$

Typus — Propylaldehyd, Propylal — Propion.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2;\qquad \left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2;\qquad \left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\C_3H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2;\qquad \left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2.$$

Typus — Propionsäure — Propionsäure-anhydrid — Propionsäure-Aethyläther.

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\};\qquad N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.;\qquad N\left\{\begin{matrix}C_3H_5O_2\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Typus — Typus — Propionamid.

Propylaldehyd $C_3H_6O_2$.

§. 349. Er findet sich unter den Oxydationsproducten der Proteïnsubstanzen bei Behandlung derselben mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Die mit den Wasserdämpfen bei dieser Operation übergehenden Verbindungen bestehen aus Säuren und Aldehyden; man neutralisirt das Destillat mit Kreide, destillirt die Aldehyde ab, entfernt das meiste Wasser durch mehrere Destillationen, indem man nur die zuerst übergehenden Antheile auffängt, welche die Aldehyde enthalten, dann den Rest des Wassers durch Destillation über Chlorcalcium und trennt endlich den zwischen 65°—70° siedenden Theil von dem Uebrigen.

Neutrales, angenehm ätherisch riechendes Liquidum, zwischen 55° und 65° siedend; die Dampfdichte ist 2,111. An der Luft, besonders schnell in Berührung mit Platinschwarz, wird der Propylaldehyd sauer.

Propylal $C_3 H_6 O_2$. Es tritt zugleich mit dem Propion bei trockner Destillation einiger butteressigsaurer Salze — des Barytsalzes, Kalksalzes, Bleisalzes u. s. w. — auf und entsteht wahrscheinlich auf gleiche Weise aus den propionsauren Salzen. — Es ist eine farblose Flüssigkeit, die mit Wasser, Weingeist und Aether mischbar ist, einen eigenthümlichen Geruch besitzt und bei 66° siedet; von Kali wird sie beim Erwärmen gelb gefärbt, aus einer ammoniakalischen Silberlösung scheidet sie beim Kochen Silber aus, mit wässriger und ätherischer Ammoniaklösung und mit trocknem Ammoniakgas bildet sie kein Propylal-ammoniak; in den concentrirten Lösungen der schwefligsauren Alkalien löst sie sich unter Wärmeentwickelung, es scheiden sich aber nur nach langem Stehen Krystalle der schwefligsauren Propylal-Alkalien ab.

Propion $C_5 H_{10} O_2$.

§. 350. Propionsaurer oder butteressigsaurer Baryt (oder Kalk oder Bleioxyd) werden der trocknen Destillation unterworfen, das Destillat entwässert und mit eingesenktem Thermometer rectificirt.

Propion aus propionsaurem Baryt ist eine farblose angenehm riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; der Siedepunkt ist 100°. — Von rauchender Salpetersäure wird das Propion heftig angegriffen und liefert Propionsäure.

Propion aus buttersauren Salzen trennt man von Propylal u. s. w. durch Destillation, indem der zwischen 95° und 120° siedende Theil für sich aufgefangen und mit zweifach schwefligsaurem Natron geschüttelt wird; die ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst, an der Luft getrocknet und mit einer Lösung von kohlensaurem Natron destillirt; das Destillat endlich mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt.

Der Siedepunkt ist 110°. Mit den zweifach schwefligsauren Alkalien bildet es krystallisirende Verbindungen.

Schwefligsaures Propion-Kalium $C_5 H_9 K S_2 O_6 + 3$ aq. Kleine, perlmutterglänzende Schuppen.

Schwefligsaures Propion-Natrium $C_5 H_9 Na S_2 O_6 + 3$ aq. Gleicht der vorigen Verbindung.

Schwefligsaures Propion-Ammoniak ist sehr leicht löslich, so dass es kaum in Krystallen erhalten werden kann.

§. 351. Metaceton $C_6 H_{10} O_2$?. Es tritt bei Destillation des Gummis, Zuckers oder der Stärke mit überschüssigem Kalk, bei trockner Destillation des milchsauren Kalkes auf und ist in den Destillationsproducten des Holzes enthalten. — Ein Thl. Zucker wird mit drei Thln. gebranntem Kalk in einem geräumigen Gefässe erhitzt, die übergehende ölige Flüssigkeit durch Schütteln mit Wasser von Aceton befreit und das auf dem Wasser schwimmende Oel durch Destillation mit eingesenktem Thermometer gereinigt.

Das Metaceton ist eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und bei 84° siedend. — Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt liefert es Kohlensäure, Essigsäure und Propionsäure. Von schmelzendem Kalihydrat wird ein Theil in Propionsäure übergeführt.

Propionsäure (Metacetonsäure) $C_3 H_6 O_4$.

§. 352. Sie entsteht aus Cyanäthyl durch Kochen mit verdünnten Säuren oder mit Kalilauge,

$$\underset{\text{Cyanäthyl}}{C_3 H_5 N} + 4 H O = \underset{\text{Propionsäure;}}{C_3 H_6 O_4} + N H_3;$$

aus Propylaldehyd, Propion und Metaceton bei Behandlung mit oxydirenden Substanzen; aus Angelicasäure bei Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat und ebenso aus Zucker, Gummi, Stärke und Mannit; aus Oelsäure bei Oxydation mit Salpetersäure und aus den Proteïnsubstanzen bei Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure; aus dem Glycerin durch Gährung; aus der mit Kreide und altem Käse vermischten Zuckerlösung durch Gährung unter 20°. Bei Fäulniss der Linsen und Erbsen unter Wasser soll Propionsäure zugleich mit Buttersäure sich bilden. Die durch Gährung aus rohem weinsaurem Kalk entstandene Säure ist Butteressigsäure, wahrscheinlich auch die auf gleiche Weise aus Citronensäure dargestellte Säure; bei Gährung der Lederabfälle mit Kleie tritt Buttersäure auf.

In einem Kolben, der so mit einem Kühlapparat verbunden ist, dass die condensirten Dämpfe wieder zurückfliessen, wird das Cyanäthyl mehrere Stunden mit weingeistigem Kali gekocht, dann die Masse zur Trockne verdunstet und mit mässig verdünnter Schwefelsäure das gebildete propionsaure Kali zersetzt; um das Wasser zu entfernen, löst man Chlorcalcium im Destillate auf und rectificirt die abgeschiedene Propionsäure mit eingesenktem Thermometer.

Die Propionsäure ist ein wasserhelles zugleich nach Buttersäure und Acrylsäure riechendes Liquidum, das in niedriger Temperatur in Blättern krystallisirt und bei 142° siedet. In Wasser löst sich die Säure in jedem Verhältniss, durch Chlorcalcium und Phosphorsäure wird sie aus der Lösung wieder abgeschieden.

Die Salze sind löslich in Wasser und meistens krystallisirbar. Mit arseniger Säure erhitzt entwickeln sie Kakodylgeruch.

Propionsaures Ammoniak wird durch Phosphorsäureanhydrid in Cyanäthyl (Propionitril) verwandelt.

Propionsaures Kali $C_3 H_5 K O_4$. Zerfliessliches Salz, das durch absoluten Weingeist aus der concentrirten Lösung in Blättchen abgeschieden wird.

Propionsaures Natron $C_3 H_5 Na O_4$. Es krystallisirt sehr schwierig und bleibt beim Verdunsten der Lösung als talgartige Masse. Mit essigsaurem Natron bildet es zuweilen ein in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz $C_3 H_5 Na O_4, C_2 H_3 Na O_4 + 9$ aq.

Propionsaurer Baryt $C_3 H_5 Ba O_4 +$ aq. Farblose Prismen in 1,3 Thln. Wasser von 16°, kaum in absolutem Alkohol, ziemlich in kochendem Weingeist von 85 pCt. löslich; das Krystallwasser entweicht bei 100°.

Propionsaurer Kalk $C_3 H_5 Ca O_4 +$ aq. Büschelförmig vereinigte Prismen, die bei 100° das Krystallwasser verlieren.

Propionsaure Magnesia krystallisirt nicht.

Propionsaures Zinkoxyd. Farblose Blätter, die bei 100° Säure verlieren und in höherer Temperatur ein flüchtiges Metallsalz geben.

Propionsaures Bleioxyd trocknet zu einer durchsichtigen amorphen Masse ein; Ammoniak bringt einen Niederschlag hervor, der aus heissem Wasser in Nadeln auskrystallisirt und ein basisches Salz $C_3 H_5 Pb O_4 Pb O$ ist.

Propionsaures Kupferoxyd $C_3H_5CuO_4 + aq$. Grüne Octaëder, die bei 100° das Krystallwasser verlieren und in höherer Temperatur ein flüchtiges Metallsalz liefern.

Propionsaures Silberoxyd $C_3H_5AgO_4$. Kleine Nadeln, die sich am Lichte nicht bedeutend, dagegen bei 100° rasch braun färben und bei stärkerem Erhitzen schmelzen. Mit essigsaurem Silberoxyd bildet es ein schwerlösliches in lockeren Dendriten krystallisirendes Doppelsalz $C_3H_5AgO_4, C_2H_3AgO_4$.

§. 353. Propionsäure-Aethyläther $C_5H_{10}O_4$. Er entsteht bei Destillation des propionsauren Natrons mit Weingeist und Schwefelsäure und ist eine angenehm etwas nach Rum riechende Flüssigkeit, die bei 101° siedet. Wässriges Ammoniak führt ihn in einigen Wochen in Propionamid über.

§. 354. Nitropropionsäure $C_3H_5(NO_4)O_4$. Siedendes Butyron oder Butyral werden mit Salpetersäure, die in kleinen Portionen zugefügt wird, oxydirt. Gelbliches Oel, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; es riecht aromatisch und schmeckt süss.

Die Salze sind gelb, krystallisirbar, und entzünden sich beim Erhitzen mit schwacher Explosion.

Das Ammoniaksalz $C_3H_4(NO_4)(NH_4)O_4 + 2\,aq$. ist sublimirbar; es zersetzt sich beim Aufbewahren und beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff.

Das Kalisalz $C_3H_4(NO_4)KO_4 + 2\,aq$. bildet gelbe Blättchen, die bei 140° das Krystallwasser verlieren und in etwas höherer Temperatur explodiren; es ist in 20 Thln. Wasser und kaum in Alkohol löslich.

Das Silbersalz $C_3H_4(NO_4)AgO_4 + 2\,aq$. Das Kalisalz giebt mit Silberlösung einen gelben Niederschlag, der mit heissem Wasser behandelt Silberoxyd abscheidet, während aus der Lösung Tafeln krystallisiren.

Das Kupfersalz ist ein grüner, das Bleisalz ein gelber Niederschlag.

Propionsäureanhydrid $C_6H_{10}O_6$.

§. 355. Auf 1 Aeq. trocknes propionsaures Natron lässt man 6 Aeq. Phosphoroxychlorid einwirken. Beim Erhitzen geht Propionsäureanhydrid über, das eine farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit ist; es riecht unangenehm, ähnlich der Valerianawurzel und siedet bei 165°.

Propionamid $C_3H_7NO_2$.

§. 356. Propionsäureäther lässt man so lange mit wässrigem Ammoniak in Berührung, bis er sich gelöst hat und verdunstet im Wasserbade. Es bleibt eine in Blättern krystallisirende Salzmasse, die schon unter 100° schmilzt, bei 100° anfängt zu sublimiren; mit Kalium erhitzt Cyankalium, Wasserstoff und Kohlenwasserstoff liefert und von Phosphorsäureanhydrid in Cyanäthyl verwandelt wird.

Tritylgruppe.

§. 357. Die Glieder dieser Gruppe enthalten das Radical Trityl C_3H_7. Von denselben sind bis jetzt nur bekannt das Tritylen C_3H_6, der Tritylalkohol $C_3H_8O_2$, die Tritylschwefelsäure $C_3H_8S_2O_8$, das Cyantrityl C_4H_7 und das Tritylamin C_3H_9N.

Tritylen (Propylen) C_3H_6.

§. 358. Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich beim Durchleiten der Dämpfe des Amylalkohols durch ein glühendes Rohr, bei der Destillation des butteressigsauren Baryts, oder der Valeriansäure oder homologer Säuren mit grösserm Kohlenstoffgehalt mit überschüssigem Natronkalk, beim Zusammenbringen von Glycerin mit Jodphosphor und beim Zusammentreffen von Jodpropylen mit Wasserstoff im Entstehungsmomente.

Jodpropylen wird in einem Kolben mit Quecksilber und rauchender Salzsäure übergossen und das bei gelindem Erwärmen sich entwickelnde Gas aufgefangen.

Das Propylen ist farblos, riecht dem Elayl ähnlich und schmeckt süsslich und erstickend; das spec. Gew. ist 1,498; bei — 40⁰ wird es noch nicht fest, durch starken Druck jedoch kann es condensirt werden; Wasser absorbirt $\frac{1}{6}$—$\frac{1}{10}$, absoluter Alkohol 12—13, Eisessig 5 Vol. des Gases; von rauchender und concentrirter Schwefelsäure wird es reichlich absorbirt, die mit Wasser verdünnte Lösung des Propylens in Schwefelsäure liefert beim Erhitzen Tritylalkohol; mit Chlor, Brom und Jod vereinigt es sich zu Flüssigkeiten.

Mit Chlor und Brom bildet es wie das Elayl (§. 255) zwei Reihen von Verbindungen:

I.		Siedep.	II.	
Propylenchlorür	$= C_3H_6Cl_2$	— 104⁰	Chlorpropylen	$= C_3H_4Cl$
Chlorpropylenchlorür	$= C_3H_5Cl_3$	— 170⁰	Bichlorpropylen	$= C_3H_4Cl_2$
Bichlorpropylenchlorür	$= C_3H_4Cl_4$	— 195⁰/200⁰	Trichlorpropylen	$= C_3H_3Cl_3$
Trichlorpropylenchlorür	$= C_3H_3Cl_5$	— 220⁰/225⁰	Quadrichlorprop.	$= C_3H_2Cl_4$
Quadrichlorpropylenchl.	$= C_3H_2Cl_6$	— 240⁰/245⁰	Quintichlorprop.	$= C_3HCl_5$
Quintichlorpropylenchl.	$= C_3HCl_7$	— 260⁰	Sexchlorpropylen	$= C_3Cl_6$.
Sexchlorpropylenchlorür	$= C_3Cl_8$	— 280⁰.		

Die Verbindungen der Reihe II. werden aus den der Reihe I. durch Behandlung mit weingeistigem Kali erhalten.

Das Propylenchlorür und die Chlorsubstitutionsproducte sind Flüssigkeiten.

Von den analogen Bromverbindungen sind bis jetzt bekannt:

Propylenbromür $C_3H_6Br_2$. Brom wird in Propylengas gebracht, bis die Farbe desselben bleibt und das flüchtige Product über Kalk rectificirt. Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, bei 145⁰ siedend, durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt werdend.

Brompropylenbromür $C_3 H_5 Br_3$. Siedepunkt 192°.

Bibrompropylenbromür $C_3 H_4 Br_4$. Siedepunkt 226°.

Tribrompropylenbromür $C_3 H_3 Br_5$. Siedepunkt 255°.

Brompropylen $C_3 H_5 Br$. Leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, nach faulen Fischen riechend, bei 62° siedend. Weingeistiges Ammoniak lässt es bei 100° unverändert.

Bibrompropylen $C_3 H_4 Br_2$. Siedepunkt 120°.

Tribrompropylen $C_3 H_5 Br_3$.

Propylenjodür $C_3 H_6 J_2$. Jod wird mit Propylen dem Sonnenlichte ausgesetzt oder auf 50°—60° erwärmt. Farblose, ätherartige Flüssigkeit, durch Luft und Licht rasch gefärbt werdend und dann die Augen heftig reizend; bei — 10° wird es nicht fest, mit weingeistigem Kali liefert es Propylen und eine sauerstoffhaltige Flüssigkeit.

Jodpropylen $C_3 H_5 J$. Eine Mischung von Glycerin und Jod-Phosphor zersetzt sich bald mit Lebhaftigkeit in Jodpropylen, Propylen und andre Producte. Das Jodpropylen ist eine farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, bei 101° siedend, an der Luft und am Lichte braun werdend und dann stark reizende Dämpfe ausstossend. Von rauchender Salpetersäure wird es sogleich zersetzt, von concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen verkohlt, mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Berührung entwickelt sich Propylen, ebenso mit concentrirter Salzsäure und Quecksilber. — Mit wässrigem Ammoniak längere Zeit auf 100° erhitzt bildet sich eine Masse, die bei Destillation mit Kali Propylamin entwickelt. Wird das Jodpropylen mit einer alkoholischen Sulfocyankaliumlösung destillirt, so geht Senföl über,

$$\underset{\text{Jodpropylen}}{C_3 H_5 J} + \underset{\text{Sulfocyankalium}}{C N K S_2} = K J + \underset{\text{Senföl.}}{C N (C_3 H_5) S_2}.$$

§. 359. In den Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n}$ scheint ein Radical $C_n H_{2n-1}$ enthalten zu sein; das Propylen bekäme demnach die Formel $\left.\begin{matrix} C_3 H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$, das Jodpropylen die Formel $\left.\begin{matrix} C_3 H_5 \\ J \end{matrix}\right\}$, das Propylenjodür die Formel $\left.\begin{matrix} C_3 H_5 \\ J \end{matrix}\right\}$, $H J$. —

Wird Jodpropylen mit trocknem essigsaurem Silberoxyd zusammengebracht, so findet Wärmeentwickelung statt und es destillirt Acetopropylen über,

$$\underset{\text{Jodpropylen}}{\left.\begin{matrix} C_3 H_5 \\ J \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Essigsaures Silberoxyd.}}{\left.\begin{matrix} C_2 H_3 O_2 \\ Ag \end{matrix}\right\} O_2} = Ag J + \underset{\text{Acetopropylen.}}{\left.\begin{matrix} C_2 H_3 O_2 \\ C_3 H_5 \end{matrix}\right\} O_2}.$$

Das Acetopropylen ist leichter als Wasser, wenig löslich darin, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, reagirt neutral, riecht dem Essigäther ähnlich und schmeckt scharf ätherisch. Es siedet bei 150°. Bei vorsichtigem Erhitzen mit Kali entsteht essigsaures Kali und eine flüchtige, in Wasser in allen Verhältnissen lösliche Flüssigkeit von schwachem, aber Augen und Lungen stark angreifenden Geruch geht über.

Das Jodpropylen giebt mit kohlensaurem Silberoxyd eine ölartige ätherische Flüssigkeit, mit benzoesaurem Silberoxyd das Benzopropylen $\left.\begin{matrix} C_7 H_5 O_2 \\ C_3 H_5 \end{matrix}\right\} O_2$,

welches ein öliges, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliches Liquidum ist, dessen Siedepunkt bei 242° liegt. Gegen Kali verhält es sich wie das Acetopropylen.

Quecksilber zersetzt das Jodpropylen leicht, und es bildet sich eine gelbe krystallinische Masse, die aus heissem Weingeist in silberglänzenden Schuppen anschiesst; diese sind das Quecksilberpropylenjodür $C_3 H_5 Hg_2 J$. In Wasser ist es unlöslich, bei 100° verflüchtigt es sich in weissen Tafeln, bei 135° schmilzt es und erstarrt krystallinisch, bei raschem Erhitzen wird es zersetzt. Salpetersaures Silberoxyd fällt alles Jod; auch Silberoxyd scheidet dieses als Jodsilber ab und die alkalisch reagirende Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten eine syrupdicke in Wasser und Weingeist lösliche Masse, welche sich bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt, dabei nach Angelika und Knoblauch riechend; mit Säuren giebt diese Masse in Weingeist und Wasser lösliche Salze.

Tritylalkohol (Propylalkohol) $C_3 H_8 O_2$.

§. 360. Er findet sich unter den Gährungsproducten der Weintrestern und zwar in den daraus gewonnenen Fuselölen; durch fractionirte Destillation scheidet man ihn von den übrigen Substanzen (Weingeist, Butylalkohol, Amylalkohol u. s. w.). — Eine Lösung des Propylen in Schwefelsäure liefert bei Destillation mit Wasser Propylalkohol.

Angenehm nach Früchten riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und nicht in jedem Verhältniss darin löslich; der Siedepunkt ist 96°—97°, die Dampfdichte 2,072.

Beim Mischen mit Schwefelsäure bildet sich die Tritylschwefelsäure $C_3 H_8 S_2 O_8$. Man verdünnt die Mischung mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Kali, und zieht aus der im Wasserbade zur Trockne gebrachten Masse mit heissem absolutem Weingeist das tritylschwefelsaure Kali $C_3 H_7 K S_2 O_8$, das beim Erkalten in feinen, in Wasser leicht löslichen Nadeln anschiesst.

Cyantrityl (Butyronitril) $C_4 H_7 N$.

§. 361. Buttersaures Ammoniak oder Butyramid werden mit Phosphorsäureanhydrid destillirt oder Butyramid wird in Dampfform über rothglühenden Kalk geleitet.

Angenehm aromatisch nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit, die bei 118°,5 siedet, von kochender Kalilauge in Buttersäure und Ammoniak übergeführt wird und mit Kalium Cyankalium, Wasserstoff und einen Kohlenwasserstoff liefert.

§. 362. Tritylamin (Propylamin) $C_3 H_9 N$. Es ist isomerisch mit dem Trimethylamin, und dieses wurde sehr häufig für Propylamin gehalten. Bei 40stündiger Einwirkung des wässrigen Ammoniaks auf Jodpropylen bei 100° wird dasselbe zersetzt und bei Destillation mit Kali tritt eine flüchtige, nach Ammoniak und Seefischen riechende Basis auf, die in Wasser löslich ist, mit Salzsäure ein in absolutem Alkohol lösliches, zerfliessliches Salz und dieses mit Platinchlorid ein in gelben Nadeln krystallisirendes, in heissem Wasser lösliches Doppelsalz $C_3 H_9 N, H Cl, Pt Cl_2$ bildet.

Butyrylgruppe.

§. 363. Das Radical dieser Gruppe, Butyryl $C_4 H_7 O_2$, kann als Trityl-Formyl $C\,(C_3 H_7)\,O_2$ betrachtet werden.

Die wichtigsten Glieder dieser Gruppe sind:

$$\left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\};\qquad \left.\begin{array}{r} C_4 H_7 O_2 \\ H \end{array}\right\};\qquad \left.\begin{array}{r} C_4 H_7 O_2 \\ C_3 H_7 \end{array}\right\}.$$

Typus — Butyraldehyd, Butyral. — Butyron.

$$\left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\}O_2;\qquad \left.\begin{array}{r} C_4 H_7 O_2 \\ H \end{array}\right\}O_2;\qquad \left.\begin{array}{r} C_4 H_7 O_2 \\ C_4 H_7 O_2 \end{array}\right\}O_2.$$

Typus — Buttersäure — Buttersäure-anhydrid.

$$\left.\begin{array}{l} H \\ Cl \end{array}\right\};\qquad \left.\begin{array}{r} C_4 H_7 O_2 \\ Cl \end{array}\right\}.\qquad N\left\{\begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array}\right.;\qquad N\left\{\begin{array}{l} C_4 H_7 O_2 \\ H \\ H \end{array}\right.$$

Typus — Butyrylchlorür — Typus — Butyramid.

Butyraldehyd $C_4 H_8 O_2$.

§. 364. Er wird wie der Propylaldehyd bei der Oxydation der Proteïnsubstanzen mit Braunstein und Schwefelsäure und auch bei Behandlung des Leucins mit Bleisuperoxyd gewonnen. — Aetherisch riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit, zwischen 68° und 75° siedend, in Wasser kaum, leicht in Alkohol und Aether löslich. An der Luft wird der Butyraldehyd rasch sauer; aus Silberlösungen scheidet er Silber ab; mit Kali bildet er beim Erwärmen eine braune Masse. Mit wässrigem Ammoniak bildet er Krystalle von

Butyraldehyd-Ammoniak $C_4 H_7 (N H_4) O_2 + 10$ aq.; bei freiwilligem Verdunsten der weingeistigen oder ätherischen Lösung erhält man grosse Krystalle, die an feuchter Luft sich bräunen, beim Erwärmen schmelzen, dann ins Kochen gerathen und etwas über 100° wasserhelle Tropfen, die beim Erkalten erstarren, liefern; noch stärker erhitzt, entwickelt sich Ammoniak. In Wasser sind sie kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich. Säuren scheiden aus der Verbindung Butyraldehyd ab. Beim Behandeln der weingeistigen Lösung mit Schwefelwasserstoff tritt ein Geruch nach Thialdin auf, es scheiden sich kleine Krystalle ab und Aether entzieht der Flüssigkeit ein Oel, das mit Salzsäure sogleich eine krystallinische Masse bildet (Butyraldin).

Butyral. Diese dem Butyraldehyd sehr ähnliche und mit demselben isomerische Verbindung entsteht bei trockner Destillation des buttersauren Kalks zugleich mit Butyron und andern Producten. Es ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, von brennendem Geschmack und durchdringendem Geruch, erstarrt nicht in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether, siedet bei 95°; die Dampfdichte ist 2,61.

In Wasser ist es kaum löslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss. Es brennt mit blauer Flamme; an der Luft wird es rasch sauer, namentlich in Berührung mit Platinschwarz; aus ammoniakalischer Silberlösung scheidet es Silber aus; mit krystallisirter Chromsäure oxydirt es sich heftig; mit rauchender Schwefelsäure erwärmt es sich und bei 100° wird schweflige Säure entwickelt, während im Rückstande Buttersäure bleibt; mit Salpetersäure bildet es Nitropropionsäure (§.354), mit Chlor und Brom entstehen Substitutionsproducte; Phosphorchlorid verwandelt es in eine chlorhaltige Verbindung. — Mit Ammoniak vereinigt sich das Butyral nicht, mit zweifach schwefligsauren Alkalien geht es krystallisirende Verbindungen ein.

Chlorbutyral $C_4H_7ClO_2$. Chlor lässt man im zerstreuten Licht auf Butyral einwirken. — Farblose Flüssigkeit, von durchdringendem und zu Thränen reizendem Geruch, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich; sie siedet bei 141°. Von Silberlösung wird die weingeistige Lösung des Chlorbutyrals nicht gefällt.

Bichlorbutyral $C_4H_6Cl_2O_2$. Chlor wird im Sonnenlicht durch Butyral geleitet. Bei 200° siedende ölige Flüssigkeit.

Quadrichlorbutyral $C_4H_4Cl_4O_2$. Durch vorige Verbindung wird anhaltend im Sonnenlicht und bei gelinder Erwärmung Chlor geleitet. Dicke Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, bei der Destillation sich zersetzend.

Die durch Phosphorchlorid aus Butyral entstehende Verbindung ist zusammengesetzt C_4H_7Cl,

$$\underset{\text{Butyral.}}{C_4H_8O_2} + PCl_5 = C_4H_7Cl + HCl + PCl_3O_2,$$

Sie ist eine farblose, lebhaft riechende und beissend schmeckende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; die weingeistige Lösung giebt mit Silber keinen Niederschlag; sie brennt mit grüner Flamme und siedet über 100°.

Butyron $C_7H_{14}O_2$.

§. 365. Es entsteht bei trockner Destillation des buttersauren Kalkes. Werden nur einige Grammen desselben in möglichst niedriger Temperatur zersetzt, so tritt fast nur Butyron auf; bei Anwendung grösserer Mengen noch Butyral und andre Producte.

Das Butyron ist eine farblose, durchdringend riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit, die bei 144° siedet und deren Dampfdichte 4,0 ist. In einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether wird es fest. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol in jedem Verhältniss löslich; aus der Luft nimmt das Butyron Sauerstoff auf, Chromsäure entzündet es. Beim Mischen mit Salpetersäure färbt sich das Butyron erst roth, dann grün und beim Erwärmen bildet sich unter lebhafter Reaction Nitropropionsäure (§. 354) und eine bei etwa 125° siedende, dem Buttersäureäthyläther ähnlich riechende Flüssigkeit, die $C_7H_{14}O_4$ $\left(\left.\begin{matrix}C_4H_7O_2\\C_6H_7\end{matrix}\right\}O_2 = \text{Buttersäure-Trityläther?}\right)$ zusammengesetzt ist.

Mit Phosphorchlorid destillirt entsteht eine farblose, penetrant riechende Flüssigkeit, Chlorbutyren $C_7H_{13}Cl$, die bei 116° siedet,

in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich ist. Die weingeistige Lösung wird nicht von Silber gefällt.

Mit den sauren schwefligsauren Alkalien bildet das Butyron krystallisirende Verbindungen.

Buttersäure $C_4 H_8 O_4$.

§. 366. Sie findet sich in Verbindung mit Glycerin in der Butter und ist in der Fleischflüssigkeit und andern thierischen Flüssigkeiten gefunden worden; sie bildet sich aus einigen Stoffen bei trockner Destillation, Taback; beim Erhitzen mit Natronkalk, Fibrin; bei Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure, Leim und Proteïnsubstanzen; bei Oxydation mit Salpetersäure, Oelsäure; bei der Fäulniss, Proteïnsubstanzen; durch Gährung, Zucker, Stärke u. s. w.

Aus der Butter stellt man sie dar durch Verseifen derselben, Destillation der Seife mit verdünnter Schwefelsäure, Sättigen des Destillats — welches ausser Buttersäure noch Capron-, Capryl- und Caprinsäure enthält — mit Barytwasser und Auskochen der zur Trockne gebrachten Barytsalze mit dem 6fachen Wasser, worin sich nur capronsaurer und buttersaurer Baryt (oder vaccinsaurer Baryt) lösen und von welchen zuerst der capronsaure Baryt auskrystallisirt. Der aus der Mutterlauge gewonnene buttersaure Baryt wird mit Schwefelsäure zerlegt.

Durch Gährung stellt man die Säure am bequemsten aus Zucker dar: Zucker wird in heissem Wasser gelöst und mit etwas Weinsäure 24 Stunden stehen gelassen, dann mit Kreide und altem Käse versetzt und an einen 35° warmen Ort hingestellt; es entsteht Anfangs milchsaurer Kalk, der nach und nach in buttersauren Kalk übergeht; zur Masse wird dann noch Wasser und Soda gefügt, vom ausgeschiedenen kohlensauren Kalk u. s. w. filtrirt und das Filtrat concentrirt und durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure die Buttersäure abgeschieden; die abgeschiedene Säure wird mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt.

Die Früchte von Ceratonia siliqua (Johannisbrod) liefern bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure Buttersäure.

Kleie mit Lederabfällen, Kreide und Wasser an einen warmen Ort gestellt liefern viel buttersauren Kalk.

Der Bildung der Buttersäure aus Zucker durch Gährung scheint immer die Bildung der Milchsäure voranzugehen; die letztere zerlegt sich nach folgender Formel:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{C_6 H_{12} O_{12}} = \underset{\text{Buttersäure.}}{C_4 H_8 O_4} + 2\,C O_4 + 4\,H,$$

Die Buttersäure ist ein farbloses, nach ranziger Butter riechendes und stechend sauer schmeckendes Liquidum, das in Wasser, Alkohol und Holzgeist in allen Verhältnissen löslich ist und durch Salze aus der wässrigen Lösung wieder abgeschieden wird; in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether krystallisirt sie; ihr Siedepunkt liegt bei 156° und ihre Dampfdichte ist 3,7; sie brennt mit blauer Flamme.

Mit concentrirter Schwefelsäure destillirt wird nur ein kleiner Theil zersetzt. Durch sehr lange dauerndes Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird sie in Bernsteinsäure verwandelt,

$$\underset{\text{Buttersäure}}{C_4 H_8 O_4} + 6\,O = \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{C_4 H_6 O_8} + 2\,H\,O.$$

Von Chlor wird sie in Bichlorbuttersäure, Quadrichlorbuttersäure und zuletzt in Oxalsäure übergeführt.

Jod wirkt in der Wärme kaum auf die Buttersäure ein.

Phosphorchlorid bildet mit ihr Chlorbutyryl.

Die meisten Salze der Buttersäure sind löslich in Wasser, krystallisirbar und rotiren, wenn man sie auf Wasser wirft; im trocknen Zustande sind sie geruchlos, im feuchten riechen sie nach Butter.

Bei trockner Destillation liefern einige Butyron und Butyral.

Buttersaures Ammoniak. Zerfliessliche Nadeln, die mit Phosphorsäureanhydrid Butyronitril bilden.

Buttersaures Kali $C_4H_7KO_4$. Zerfliessliches, blumenkohlartig krystallisirendes Salz. Bei der Destillation mit arseniger Säure geht ein kakodylartig riechendes Oel (Tritylkakodyl) über.

Buttersaures Natron $C_4H_7NaO_4$. Gleicht der vorigen Verbindung, ist aber weniger zerfliesslich.

Buttersaurer Baryt $C_4H_7BaO_4$. Aus heisser concentrirter Lösung in Krystallen mit 2 Aeq. aq., bei freiwilligem Verdunsten der Lösung mit 4 Aeq. aq. anschiessend. Erstere schmelzen nicht unter 100°, letztere sind lange, platte Säulen, die unter 100° schmelzen und in 2,77 Thln. Wasser von 10° löslich sind.

Buttersaurer Strontian $C_4H_7SrO_4$. Platte Nadeln, in 3 Thl. Wasser von 4° löslich.

Buttersaurer Kalk $C_4H_7CaO_4 + 2$ aq. Feine Nadeln, in 5,69 Thln. Wasser von 15° löslich.

Buttersaure Magnesia $C_4H_7MgO_4 + 5$ aq. Sehr lösliche Blättchen.

Buttersaures Zinkoxyd $C_4H_7ZnO_4$. Glänzende Blättchen, bei 140° schmelzend, und in höherer Temperatur grösstentheils unverändert überdestillirend.

Buttersaures Kupferoxyd $C_4H_7CuO_4 + 2$ aq. Grüne, in Wasser wenig lösliche Krystalle, beim Kochen mit Wasser entweicht die Buttersäure. Bei 250° zersetzt sich das Salz in Buttersäure, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Kupfer und Kohle; rasch erhitzt bildet sich ausser andern Producten weisses, krystallisirtes buttersaures Kupferoxydul.

Buttersaures Quecksilberoxydul ist ein aus weissen Schuppen bestehender Niederschlag.

Buttersaures Bleioxyd $C_4H_7PbO_4$. Seidenglänzende Nadeln; aus Bleizucker fällt Buttersäure ein erst nach einiger Zeit erstarrendes Oel.

Ein basisches Salz $C_4H_7PbO_4 + 2PbO$ entsteht beim Lösen von überschüssigem Bleioxyd in Buttersäure; es löst sich wenig in Wasser und schmilzt nicht beim Erhitzen. — Ein Gemisch von Buttersäure und Essigsäure mit Bleioxyd gesättigt und dann mit Ammoniak versetzt setzt bald Nadeln eines basischen Salzes ab.

Buttersaures Silberoxyd $C_4H_7AgO_4$. Aus weissen, glänzenden Schuppen bestehender Niederschlag.

§. 367. Buttersäure-Methyläther $C_5H_{10}O_4$. Ein Gemisch von Buttersäure, Schwefelsäure und Holzgeist wird einige Zeit erwärmt, der aufschwimmende Methyläther abgenommen, entwässert und rectificirt. Nach Reinetten riechende Flüssigkeit, kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Holzgeist; der Siedepunkt ist 93°, die Dampfdichte 3,52.

Buttersäure-Aethyläther $C_6H_{12}O_4$. Schwefelsäure wird zu einem Gemisch von Buttersäure und Weingeist gefügt. Farbloses, nach Ananas riechendes Liquidum, in Wasser kaum, in Weingeist und

in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich ist. Die weingeistige Lösung wird nicht von Silber gefällt.

Mit den sauren schwefligsauren Alkalien bildet das Butyron krystallisirende Verbindungen.

Buttersäure $C_4 H_8 O_4$.

§. 366. Sie findet sich in Verbindung mit Glycerin in der Butter und ist in der Fleischflüssigkeit und andern thierischen Flüssigkeiten gefunden worden; sie bildet sich aus einigen Stoffen bei trockner Destillation, Taback; beim Erhitzen mit Natronkalk, Fibrin; bei Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure, Leim und Proteïnsubstanzen; bei Oxydation mit Salpetersäure, Oelsäure; bei der Fäulniss, Proteïnsubstanzen; durch Gährung, Zucker, Stärke u. s. w.

Aus der Butter stellt man sie dar durch Verseifen derselben, Destillation der Seife mit verdünnter Schwefelsäure, Sättigen des Destillats — welches ausser Buttersäure noch Capron-, Capryl- und Caprinsäure enthält — mit Barytwasser und Auskochen der zur Trockne gebrachten Barytsalze mit dem 6fachen Wasser, worin sich nur capronsaurer und buttersaurer Baryt (oder vaccinsaurer Baryt) lösen und von welchen zuerst der capronsaure Baryt auskrystallisirt. Der aus der Mutterlauge gewonnene buttersaure Baryt wird mit Schwefelsäure zerlegt.

Durch Gährung stellt man die Säure am bequemsten aus Zucker dar: Zucker wird in heissem Wasser gelöst und mit etwas Weinsäure 24 Stunden stehen gelassen, dann mit Kreide und altem Käse versetzt und an einen 35° warmen Ort hingestellt; es entsteht Anfangs milchsaurer Kalk, der nach und nach in buttersauren Kalk übergeht; zur Masse wird dann noch Wasser und Soda gefügt, vom ausgeschiedenen kohlensauren Kalk u. s. w. filtrirt und das Filtrat concentrirt und durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure die Buttersäure abgeschieden; die abgeschiedene Säure wird mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt.

Die Früchte von Ceratonia siliqua (Johannisbrod) liefern bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure Buttersäure.

Kleie mit Lederabfällen, Kreide und Wasser an einen warmen Ort gestellt liefern viel buttersauren Kalk.

Der Bildung der Buttersäure aus Zucker durch Gährung scheint immer die Bildung der Milchsäure voranzugehen; die letztere zerlegt sich nach folgender Formel:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{C_6 H_{12} O_{12}} = \underset{\text{Buttersäure.}}{C_4 H_8 O_4} + 2\,C O_4 + 4\,H,$$

Die Buttersäure ist ein farbloses, nach ranziger Butter riechendes und stechend sauer schmeckendes Liquidum, das in Wasser, Alkohol und Holzgeist in allen Verhältnissen löslich ist und durch Salze aus der wässrigen Lösung wieder abgeschieden wird; in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether krystallisirt sie; ihr Siedepunkt liegt bei 156° und ihre Dampfdichte ist 3,7; sie brennt mit blauer Flamme.

Mit concentrirter Schwefelsäure destillirt wird nur ein kleiner Theil zersetzt. Durch sehr lange dauerndes Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird sie in Bernsteinsäure verwandelt,

$$\underset{\text{Buttersäure}}{C_4 H_8 O_4} + 6\,O = \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{C_4 H_6 O_8} + 2\,H\,O.$$

Von Chlor wird sie in Bichlorbuttersäure, Quadrichlorbuttersäure und zuletzt in Oxalsäure übergeführt.

Jod wirkt in der Wärme kaum auf die Buttersäure ein.

Phosphorchlorid bildet mit ihr Chlorbutyryl.

Die meisten Salze der Buttersäure sind löslich in Wasser, krystallisirbar und rotiren, wenn man sie auf Wasser wirft; im trocknen Zustande sind sie geruchlos, im feuchten riechen sie nach Butter.

Bei trockner Destillation liefern einige Butyron und Butyral.

Buttersaures Ammoniak. Zerfliessliche Nadeln, die mit Phosphorsäureanhydrid Butyronitril bilden.

Buttersaures Kali $C_4 H_7 K O_4$. Zerfliessliches, blumenkohlartig krystallisirendes Salz. Bei der Destillation mit arseniger Säure geht ein kakodylartig riechendes Oel (Tritylkakodyl) über.

Buttersaures Natron $C_4 H_7 Na O_4$. Gleicht der vorigen Verbindung, ist aber weniger zerfliesslich.

Buttersaurer Baryt $C_4H_7BaO_4$. Aus heisser concentrirter Lösung in Krystallen mit 2 Aeq. aq., bei freiwilligem Verdunsten der Lösung mit 4 Aeq. aq. anschiessend. Erstere schmelzen nicht unter 100°, letztere sind lange, platte Säulen, die unter 100° schmelzen und in 2,77 Thln. Wasser von 10° löslich sind.

Buttersaurer Strontian $C_4 H_7 Sr O_4$. Platte Nadeln, in 3 Thl. Wasser von 4° löslich.

Buttersaurer Kalk $C_4 H_7 Ca O_4 + 2$ aq. Feine Nadeln, in 5,69 Thln. Wasser von 15° löslich.

Buttersaure Magnesia $C_4 H_7 Mg O_4 + 5$ aq. Sehr lösliche Blättchen.

Buttersaures Zinkoxyd $C_4 H_7 Zn O_4$. Glänzende Blättchen, bei 140° schmelzend, und in höherer Temperatur grösstentheils unverändert überdestillirend.

Buttersaures Kupferoxyd $C_4 H_7 Cu O_4 + 2$ aq. Grüne, in Wasser wenig lösliche Krystalle, beim Kochen mit Wasser entweicht die Buttersäure. Bei 250° zersetzt sich das Salz in Buttersäure, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Kupfer und Kohle; rasch erhitzt bildet sich ausser andern Producten weisses, krystallisirtes buttersaures Kupferoxydul.

Buttersaures Quecksilberoxydul ist ein aus weissen Schuppen bestehender Niederschlag.

Buttersaures Bleioxyd $C_4 H_7 Pb O_4$. Seidenglänzende Nadeln; aus Bleizucker fällt Buttersäure ein erst nach einiger Zeit erstarrendes Oel.

Ein basisches Salz $C_4 H_7 Pb O_4 + 2 Pb O$ entsteht beim Lösen von überschüssigem Bleioxyd in Buttersäure; es löst sich wenig in Wasser und schmilzt nicht beim Erhitzen. — Ein Gemisch von Buttersäure und Essigsäure mit Bleioxyd gesättigt und dann mit Ammoniak versetzt setzt bald Nadeln eines basischen Salzes ab.

Buttersaures Silberoxyd $C_4 H_7 Ag O_4$. Aus weissen, glänzenden Schuppen bestehender Niederschlag.

§. 367. Buttersäure-Methyläther $C_5 H_{10} O_4$. Ein Gemisch von Buttersäure, Schwefelsäure und Holzgeist wird einige Zeit erwärmt, der aufschwimmende Methyläther abgenommen, entwässert und rectificirt. Nach Reinetten riechende Flüssigkeit, kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Holzgeist; der Siedepunkt ist 93°, die Dampfdichte 3,52.

Buttersäure-Aethyläther $C_6 H_{12} O_4$. Schwefelsäure wird zu einem Gemisch von Buttersäure und Weingeist gefügt. Farbloses, nach Ananas riechendes Liquidum, in Wasser kaum, in Weingeist und

Holzgeist leicht löslich, bei 113° siedend; spec. Gew. des Dampfes ist 4,04. Von kochender Kalilauge wird er langsam zerlegt; von Ammoniak allmälig in Butyramid und Alkohol verwandelt.

Der Buttersäure-Aethyläther findet in der Parfümerie und bei Fabrication des Rums Anwendung.

§. 368. Bichlorbuttersäure $Є_4 H_6 Cl_2 O_4$. Man leitet im Sonnenlichte so lange Chlor durch Buttersäure, als es noch leicht absorbirt wird. — Farblose, dickliche Flüssigkeit, der Buttersäure ähnlich riechend, in Wasser unlöslich, in Weingeist löslich. Bei der Destillation zersetzt sich immer ein Theil.

Das Ammoniak-, Kali- und Natronsalz sind leicht löslich; das Silbersalz ist ein schwer löslicher Niederschlag.

Bichlorbuttersäure-Aethyläther, $Є_6 H_{10} Cl_2 O_4$, aromatische Flüssigkeit, die beim Erwärmen der weingeistigen Lösung der Bichlorbuttersäure mit Schwefelsäure sich abscheidet, und durch Rectification gereinigt wird.

Quadrichlorbuttersäure $Є_4 H_4 Cl_4 O_4$. Chlor lässt man sehr lange im Sonnenlicht auf Buttersäure einwirken, bis diese in eine weisse, feste Masse verwandelt ist. — Die Quadrichlorbuttersäure krystallisirt aus Aether in Prismen, ist in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich, riecht nach Buttersäure, schmilzt bei 140° und destillirt scheinbar unverändert.

Das Kalisalz ist löslich; das Silbersalz ein weisser Niederschlag. Quadrichlorbuttersäure-Aethyläther $Є_6 H_8 Cl_4 O_4$. Er bildet sich beim Vermischen einer weingeistigen Lösung der Quadrichlorbuttersäure mit Schwefelsäure und ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit.

Buttersäureanhydrid $Є_8 H_{14} O_6$.

§. 369. Man destillirt 1 Aeq. Phosphoroxychlorid mit 6 Aeq. Natron, oder Butyrylchlorür mit einem buttersaurem Salz, oder Chlorbenzoyl mit buttersaurem Natron. — Das Buttersäureanhydrid ist ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum, leichter als Wasser, von starkem an Buttersäureäther erinnerndem Geruch; es siedet bei etwa 190° und die Dampfdichte ist 5,38. An feuchter Luft geht es allmälig in Buttersäure über.

Butyrylchlorür $Є_4 H_7 Cl O_2$.

§. 370. 3 Aeq. buttersaurer Natron werden mit 1 Aeq. Phosphoroxychlorid destillirt. — Es ist ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum, nach Salzsäure und Buttersäure riechend, an der Luft rauchend und schwerer als Wasser, von welchem es sogleich in Buttersäure und Salzsäure zerlegt wird. Der Siedepunkt ist 95°.

Butyramid $Є_4 H_9 N O_2$.

§. 371. Buttersäureäther lässt man längere Zeit mit wässrigem Ammoniak stehen und verdunstet dann bis zur Krystallisation. Farblose Blätter, von süssem hinterher bitterm Geschmack, bei 115° schmelzend und ohne Zersetzung flüchtig; sie lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether. — Das Butyramid wird von Phosphorsäureanhydrid in

Tritylcyanür übergeführt, von Phosphorchlorid in Tritylcyanür, Phosphoroxychlorid und Salzsäure,

$$\underset{\text{Butyramid}}{C_4H_9NO_2} + PCl_5 = \underset{\text{Tritylcyanür.}}{C_4H_7N} + PCl_3O_2 + 2\,HCl.$$

Quecksilberoxyd löst sich leicht in Butyramidlösung, und beim Verdunsten schiessen kleine glänzende Krystalle von Quecksilberbutyramid $C_4H_8HgNO_2 = N\left\{\begin{matrix}C_4H_7O_2\\ Hg\\ H\end{matrix}\right.$ an.

Butylgruppe.

§. 372. Das Radical Tetryl oder Butyl dieser Gruppe ist zusammengesetzt C_4H_9.

Die hauptsächlichsten Verbindungen derselben sind:

$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}$; Typus — $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\ H\end{matrix}\right\}$; Butylwasserstoff — $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\ C_4H_9\end{matrix}\right\}$. Butyl.

$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O_2$; Typus — $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\ H\end{matrix}\right\}O_2$; Butylalkohol — $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\ C_4H_9\end{matrix}\right\}O_2$. Butyläther.

$\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}$; Typus — $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\ Cl\end{matrix}\right\}$; Butylchlorür — $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\ Br\end{matrix}\right\}$; Butylbromür — $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\ J\end{matrix}\right\}$; Butyljodür — $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\ Cy\end{matrix}\right\}$. Butylcyanür.

$N\left\{\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right.$; Typus — $N\left\{\begin{matrix}C_4H_9\\ H\\ H\end{matrix}\right.$. Butylamin.

Tetrylen (Butylen) C_4H_8.

§. 373. Es entsteht bei Einwirkung des Chlorzinks oder der Schwefelsäure auf Butylalkohol, des Kaliums auf Butyljodür, des Butyljodürs auf Kaliumbutylat,

$$\underset{\text{Butyljodür}}{C_4H_9J} + \underset{\text{Kaliumbutylat}}{\left.\begin{matrix}C_4H_9\\ K\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{Butylalkohol}}{\left.\begin{matrix}C_4H_9\\ H\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Tetrylen.}}{C_4H_8} + KJ;$$

bei Electrolyse des valeriansauren Kalis, beim Durchleiten der Dämpfe fetter Körper durch ein rothglühendes Rohr, beim Erhitzen der Pelargonsäure, Caprylsäure, Palmitinsäure u. s. w. mit überschüssigem Natronkalk und bei Destillation des Kautschucks.

Zwischen — 18° und 0° siedende wasserhelle Flüssigkeit, deren spec. Gew. 1,940 ist. Von Wasser wird das Gas wenig, von Alkohol reichlicher absorbirt. Rauchende Schwefelsäure verschluckt es unter Wärmeent-

wickelung, Wasser scheidet es aus der Lösung nicht wieder ab, weil wahrscheinlich Butylschwefelsäure entstanden ist.

Tetrylenchlorür $C_4 H_8 Cl_2$ ist eine farblose Flüssigkeit, die beim Zusammentreffen gleicher Vol. Chlor und Tetrylen sich bildet, sie siedet bei 123⁰, die Dampfdichte ist 4,426; sie löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Von Chlor im Sonnenlichte wird das Tetrylenchlorür in einen dicklichen Körper und Salzsäure verwandelt. Weingeistiges Kali scheidet in der Siedhitze Chlorkalium ab und bildet ein sehr flüchtiges Liquidum, wahrscheinlich $C_4 H_7 Cl$.

Tetrylenbromür $C_4 H_8 Br_2$. Bei 160⁰ siedende Flüssigkeit, die mit weingeistigem Ammoniak auf 100⁰ erwärmt Bromammonium und Bromtetrylen $B_4 H_7 Br$ liefert.

Butylwasserstoff $C_4 H_{10}$.

§. 374. Er entsteht beim Erhitzen des Butylalkohols mit Chlorzink oder des Butyljodürs mit Kalium und scheint schon bei gewöhnlicher Temperatur zu sieden.

Butyl $C_8 H_{18}$.

§. 375. Butyljodür wird mit Kalium längere Zeit im Wasserbade erhitzt; es entstehen Jodkalium, Tetrylen, Butylwasserstoff und Butyl. — Das Oel, welches sich bei der Electrolyse des valeriansauren Kalis bildet, wird mit weingeistigem Kali gekocht; es scheidet sich valeriansaures Kali ab und in der Lösung bleibt Butyl. — Es ist eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und unlöslich darin, in Alkohol und Aether löslich; es siedet bei 105⁰ (108⁰), die Dampfdichte ist 4,053; es brennt mit leuchtender Flamme. Chlor bildet damit Substitutionsproducte; von oxydirenden Substanzen wird es schwierig angegriffen, nur ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure bildet mit ihm beim Kochen eine Säure.

Butylalkohol $C_4 H_{10} O_2$.

§. 376. Er bildet sich bei Gährung der Runkelrüben-Melasse und wird aus dem Fuselöl, welches bei Rectification des daraus gewonnenen Weingeistes zurückbleibt, dargestellt.

Man sammelt bei der Destillation das zwischen 80⁰ und 105⁰, 105⁰ und 115⁰, 115⁰ und 125⁰ Uebergehende besonders auf, schüttelt das zwischen 80⁰ und 105⁰ Siedende mit Wasser und vereinigt die sich abscheidende ölige Flüssigkeit mit der zweiten Portion, zu welcher auch noch der Theil der letzten Portion gefügt wird, der bei wiederholten Rectificationen unter 115⁰ übergeht. Alles zwischen 105⁰ und 115⁰ Siedende wird 48 Stunden mit Aetzkali gekocht — um zusammengesetzte Aether zu zerstören — dann abdestillirt, mit Aetzkalk entwässert und das zwischen 108⁰ und 110⁰ Uebergehende bei wiederholten Rectificationen für sich aufgefangen.

Der Butylalkohol ist ein farbloses Liquidum, dünnflüssiger als Amylalkohol, diesem ähnlich, aber weinartiger riechend; sein spec. Gew. ist 0,8032, der Siedepunkt liegt bei 109⁰ und die Dampfdichte ist 2,589. Er brennt mit leuchtender Flamme, löst sich bei 18⁰ in dem

10,5fachen Gewicht Wasser und wird daraus durch leicht lösliche Salze wieder abgeschieden. —

Kalium entwickelt Wasserstoff und bildet Kaliumbutylat $\left(\begin{matrix}C_4H_9\\K\end{matrix}\Big\}O_2\right)$. Erhitzter Natronkalk führt ihn unter Wasserstoffentwickelung in Buttersäure über. Mit Chlorcalcium geht er eine krystallisirbare Verbindung ein. Mit Schwefelsäure mischt er sich unter starker Wärmeentwickelung und Färbung, es wird schweflige Säure frei und an der Oberfläche scheidet sich eine Oelschicht aus Kohlenwasserstoffen der Reihe $C_n H_{2n}$ bestehend ab; beim Erwärmen mit überschüssiger Schwefelsäure entwickeln sich namentlich Kohlensäure, schweflige Säure und Tetrylen; bei sehr vorsichtigem Mischen gleicher Vol. Schwefelsäure und Butylalkohol entsteht Butylschwefelsäure.

Mit überschüssigem Chlorzink erhitzt entwickeln sich Tetrylen, Butylwasserstoff und flüssige Kohlenwasserstoffe.

Butyläther $C_8 H_{18} O_2$.

§. 377. Bei Einwirkung des Jodbutyls auf in Butylalkohol gelöstem Kaliumbutylat und des Silberoxyds auf Jodbutyl entsteht diese Verbindung, die man noch nicht frei von Butylalkohol (wegen der nahe liegenden Siedepunkte) erhalten konnte.

Aethyl-Butyläther $\begin{matrix}C_2 H_5\\C_4 H_9\end{matrix}\Big\}O_2$. Er bildet sich aus Jodäthyl und Kaliumbutylat und ist eine angenehm riechende, bei 78°—80° siedende Flüssigkeit.

Butylschwefelsäure $C_4 H_{10} S_2 O_8$.

§. 378. Sie entsteht beim vorsichtigen Mischen des Butylalkohols mit Schwefelsäure, ist jedoch im freien Zustande nicht untersucht.

Butylschwefelsaures Kali $C_4H_9KS_2O_8$. Perlmutterglänzende Blättchen, leicht löslich in Wasser, ziemlich in siedendem, wenig in kaltem Alkohol. Bei Destillation der wässrigen Lösung mit Kali geht Butylalkohol über.

Butylschwefelsaurer Baryt $C_4 H_9 Ba S_2 O_8 + 2 aq$. Weisse, fettig anzufühlende Blätter, leicht löslich in Wasser und bei 100° oder im leeren Raume das Krystallwasser verlierend.

Butylschwefelsaurer Kalk $C_4 H_9 Ca S_2 O_8$. Kleine, perlmutterglänzende Krystalle, leicht löslich in Wasser.

Schwefelsäure-Butyläther bildet sich bei Einwirkung des Butyljodürs auf schwefelsaures Silberoxyd; durch die dabei frei werdende Wärme wird die Verbindung schon zum Theil unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt, was auch beim Aufbewahren derselben der Fall ist.

Salpetersäure-Butyläther $C_4 H_9 N O_6$.

§. 379. Geschmolzenes und gepulvertes, salpetersaures Silberoxyd wird mit Harnstoff gemischt und mit Jodbutyl versetzt; es findet sogleich lebhafte Einwirkung statt und der überdestillirte Salpetersäure-Butyläther wird mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt.

Farblose Flüssigkeit, erst süss, dann stechend schmeckend, schwerer als Wasser, bei 130° siedend und mit blasser Flamme brennend; der Dampf detonirt nicht. Schwefelwasserstoff ist ohne Einwirkung darauf.

Kohlensäure-Butyläther $C_9 H_{18} O_6$.

§. 380. Kohlensaures Silberoxyd wird mit Jodbutyl längere Zeit auf 100° erhitzt. — Farbloses Liquidum, angenehm riechend, leichter als Wasser und bei 190° siedend. Ammoniak bildet damit Butylalkohol und Carbaminsäure-Butyläther (Butylurethan).

Essigsäure Butyläther $C_6 H_{12} O_4$.

§. 381. Essigsaures Silberoxyd wird mit Jodbutyl im Wasserbade erhitzt oder butylschwefelsaures Kali mit essigsaurem Kali destillirt. — Farblose, sehr angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 114° siedet und deren Dampfdichte 4,073 ist.

Ameisensäure-Butyläther ist eine gegen 100° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit, die aus butylschwefelsaurem Kali und ameisensaurem Kali dargestellt wird.

Butylchlorür $C_4 H_9 Cl$.

§. 382. Phosphorchlorid oder Phosphoroxychlorid bringt man mit Butylalkohol zusammen und unterwirft die Mischung nach einiger Zeit der Destillation, oder man sättigt Butylalkohol mit Chlorwasserstoff, erhitzt längere Zeit auf 100° und destillirt. Das Chlorbutyl ist leichter als Wasser, riecht ätherartig an Chlor erinnernd und siedet bei etwa 70°. Von Kalium wird es unter Wärme- und Gasentwickelung zersetzt.

Butylbromür $C_4 H_9 Br$.

§. 383. Brom und Phosphor werden abwechselnd in Butylalkohol gebracht, bis eine dem Butylalkohol ungefähr gleiche Menge Brom zugefügt ist und dann wird destillirt. — Das Butylbromür riecht dem Butylchlorür ähnlich, siedet bei 89° und das spec. Gew. des Dampfes ist 4,72. — Kalium wirkt in der Kälte langsam, beim Erwärmen sehr heftig darauf ein. Ammoniak scheint nach mehrwöchentlicher Einwirkung Butylamin zu bilden.

Butyljodür $C_4 H_9 J$.

§. 384. Es entsteht aus dem Butylalkohol beim Zusammenbringen mit Jod und Phosphor. Frisch bereitet ist es ein farbloses Liquidum, färbt sich am Lichte bald braun, siedet bei 121° und die Dampfdichte ist 6,217. Es brennt schwierig. Wässeriges Kali greift es selbst beim Kochen wenig an, weingeistiges Kali zerlegt es in Jodkalium und Butylalkohol.

Butylcyanür (Valeronitril) $C_5 H_9 N$.

§. 385. Valeramid wird mit Phosphorsäureanhydrid behandelt, oder die Dämpfe desselben über rothglühenden Kalk geleitet; das Butylcyanür entsteht auch bei Oxydation des Leims oder Caseïns mit Chromsäure und des Leucins mit Braunstein und verdünnter Schwefel-

säure (§. 394). — Farbloses, leicht bewegliches Oel, leichter als Wasser und darin ziemlich löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich; es riecht nach Bittermandelöl, schmeckt scharf und aromatisch; der Siedepunkt liegt bei 125°, die Dampfdichte ist 2,892.

Kochende Kalilauge und concentrirte Schwefelsäure verwandeln es in Valeriansäure und Ammoniak; mit Kalium behandelt entsteht Cyankalium.

Bei Oxydation des Leims entsteht zugleich mit dem Valeronitril ein andres Oel: Valeracetonitril $C_{13}H_{24}N_2O_6$, welches angenehmer riecht und schon bei 68°—70° siedet. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in Ammoniak, Essigsäure und Valeriansäure zerlegt; mit Chlor und Brom erhitzt es sich und es entstehen krystallisirende Producte.

Butylamin $C_4H_{11}N$.

§. 386. Butylschwefelsaures Kali destillirt man mit cyansaurem Kali, löst das teigige Destillationsproduct, aus Cyansäure- und Cyanursäure-Butyläther bestehend, in Alkohol, kocht mit Aetzkali und leitet das übergehende Butylamin in Salzsäure. Aus dem zur Trockne gebrachten salzsaurem Butylamin wird mit Aetzkalk die Base abgeschieden, die eine stark ammoniakalisch und etwas aromatisch riechende Flüssigkeit ist, bei 60°—70° siedet, mit leuchtender Flamme brennt und in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich ist.

Die wässrige Lösung wirkt stark ätzend, fällt Zink, Cadmium, Kupfer und Thonerde und löst, im Ueberschuss zugesetzt, die Niederschläge wieder auf; salpetersaures Silberoxyd fällt es erst fahlgelb und löst es dann wieder; die in Nickel und Chrom hervorgebrachten Niederschläge sind im Ueberschuss nicht löslich. Gallertartige Kieselsäure löst sich merklich in Butylamin.

Salzsaures Butylamin $C_4H_{11}N, HCl$. Zerfliessliche Nadeln, über 100° schmelzend und sich ohne Rückstand verflüchtigend. Die Lösung mit Platinchlorid versetzt liefert nach dem Eindampfen orangegelbe, in Wasser und Alkohol lösliche Blättchen $C_4H_{11}N, HCl, PtCl_2$. Die mit Goldchlorid abgedampfte Lösung setzt gelbe Tafeln ab, $2(C_4H_{11}N, HCl), AuCl_3$, die über 100° zu einer orangegelben Flüssigkeit schmelzen.

§. 387. Petinin $C_4H_{11}N$. Dieses mit dem Butylamin isomerische oder identische Alkaloid findet sich in den Destillationsproducten der Knochen. — Man destillirt die flüchtigsten Producte des Knochenöls ab, schüttelt dieselben mit Schwefelsäure, destillirt die saure Lösung mit Kalk, versetzt das stark alkalische Destillat mit Stücken Aetzkali und hebt das sich abscheidende Oel ab; durch mehrmalige Rectification desselben erhält man reines Petinin. — Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, nach Ammoniak und faulen Aepfeln riechend, scharf schmeckend und bei 70°5 siedend. In Wasser, Alkohol und Aether ist es in allen Verhältnissen löslich, durch Aetzkali wird es aus der Lösung wieder abgeschieden. Von kochender Salpetersäure wird es wenig, von Chlorkalk sogleich unter Entbindung reizender Dämpfe angegriffen, die salzsaure Lösung mit salpetrigsaurem Kali versetzt entwickelt Stickgas und es gehen ölige Tropfen über (Salpetrigsäure-Butyläther?); Brom verwandelt es in ein schweres Oel.

Die Salze des Petinins krystallisiren leicht, sind löslich in Wasser und zum Theil sublimirbar.

Salzsaures Petinin sublimirt in schönen Nadeln; die Lösung mit Platinchlorid verdunstet liefert gelbe, in Wasser und Weingeist lösliche Blättchen $C_4H_{11}N, HCl, PtCl_2$.

In Sublimatlösung bringt Petinin einen weissen Niederschlag hervor, der aus kochendem Wasser in Blättchen anschiesst; aus Goldchloridlösung fällt es eine gelbe, amorphe, in heissem Wasser unlösliche Verbindung.

Mit Petinin neutralisirte verdünnte Schwefelsäure verliert beim Abdampfen Petinin und es bleibt ein saures Salz als blättrige, etwas zerfliessliche Masse zurück.

Das salpetersaure Petinin wird durch Sublimation in Krystallen erhalten.

§. 388. Butteressigsäure $C_3H_6O_2$. Bei der Gährung des rohen weinsauren Kalks bildet sich ein Kalksalz, das gleiche Zusammensetzung mit dem propionsauren Kalk hat und aus welchem Schwefelsäure eine der Propionsäure sehr ähnliche Säure abscheidet. Die durch Destillation erhaltene wässrige Butteressigsäure wird mit Chlorcalcium entwässert und dann rectificirt.

Sie ist eine farblose, der Propionsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die sich in Wasser in jedem Verhältniss löst und durch Chlorcalcium aus der Lösung wieder abgeschieden wird. Bei der Destillation mit eingesenktem Thermometer zeigt sie keinen constanten Siedepunkt und kann durch häufige Wiederholung dieser Operation vollständig in Essigsäure und Buttersäure zerlegt werden. Bei dem Versuch, aus den Salzen der Butteressigsäure mit Phosphoroxychlorid das Chlorür oder Anhydrid darzustellen, erhält man nur Verbindungen der Radicale Acetyl und Butyryl; ebensowenig bekommt man die Aether der Butteressigsäure, sondern Essigsäure- und Buttersäureäther. — Die Salze zeigen die grösste Aehnlichkeit mit den propionsauren Salzen, namentlich ist dieses beim Barytsalz der Fall; durch wiederholte Krystallisation lassen sie sich nicht in essigsaure und buttersaure Salze zerlegen. Bei trockner Destillation des butteressigsauren Baryts, Kalks oder Bleis treten Propylal, Propion und Tritylen auf. (Beim Verdunsten einer Lösung, welche gleiche Aeq. buttersauren und essigsauren Baryt enthält, schiessen keine Krystalle des butteressigsauren Baryts an.)

Valerylgruppe.

§. 389. Das Radical dieser Gruppe, Valeryl $C_5H_9O_2$, kann angesehen werden als Butyl-Formyl $C\,(C_4H_9)\,O_2$.

Die wichtigsten Verbindungen derselben sind:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}C_5H_9O_2\\H\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}C_5H_9O_2\\C_4H_9\end{matrix}\right\}.$$

Typus — Valeraldehyd, Valeral — Valeron.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2;\quad \left.\begin{matrix}C_5H_9O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2;\quad \left.\begin{matrix}C_5H_9O_2\\C_5H_9O_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Typus — Valeriansäure — Valeriansäure-anhydrid.

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}C_5H_9O_2\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Typus — Valerylchlorür.

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.;\quad N\left\{\begin{matrix}C_5H_9O_2\\H\\H\end{matrix}\right..$$

Typus — Valeramid.

Valeraldehyd $C_5 H_{10} O_2$.

§. 390. Bei Behandlung des Klebers mit Braunstein und Schwefelsäure und bei Oxydation des Amylalkohols entsteht diese Verbindung.

In die kalte wässrige Lösung von $12^1/_3$ Thl. chromsaurem Kali bringt man nach und nach ein Gemisch von 11 Thl. Amylalkohol mit $16^1/_3$ Thl. Schwefelsäure und $16^1/_3$ Thl. Wasser; man erwärmt zuletzt, um allen Valeraldehyd überzudestilliren, hebt ihn von dem zugleich übergegangenen Wasser ab und schüttelt mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron; die Krystalle des schwefligsauren Valeraldehyd-Natrons werden nach dem Abpressen und Trocknen mit einer Sodalösung destillirt.

Farbloses Liquidum, nach Aepfeln und zugleich erstickend riechend und scharf schmeckend; der Siedepunkt liegt bei 97°. Der Valeraldehyd ist leichter als Wasser und nicht löslich darin, dagegen mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. An der Luft geht er unter Sauerstoffaufnahme in Valeriansäure über. Ammoniak absorbirt er unter Wärmeentwickelung und scheidet nach einiger Zeit Krystalle ab, die mit Schwefelwasserstoff das Valeraldin, mit Blausäure und Salzsäure das Leucin liefern. Mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet er krystallisirende Doppelsalze. Beim Mischen mit weingeistigem Kali erhitzt er sich bis zum Sieden und es werden valeriansaures Kali und ein indifferenter, farbloser, dickflüssiger Körper, von eigenthümlichem, angenehmem Geruch gebildet; mit Kalihydrat geschmolzen entsteht unter Wasserstoffentwickelung valeriansaures Kali.

Valeral. Diese dem Valeraldehyd isomerische Verbindung entsteht zugleich mit Valeron bei trockner Destillation des valeriansauren Baryts und wird durch mehrere Rectificationen gereinigt. Das Valeral riecht durchdringend, schmeckt brennend, siedet etwas über 100° und seine Dampfdichte ist 2,93; in Wasser ist es nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich; von oxydirenden Körpern wird es in Valeriansäure verwandelt, mit Salpetersäure entwickelt es mit Heftigkeit Stickoxyd, ein mit heller Flamme brennendes Gas und es entsteht Nitrovaleriansäure. Mit den sauren schwefligsauren Alkalien geht es krystallisirende Verbindungen ein, mit Ammoniak vereinigt es sich nicht.

§. 391. Valeraldehyd-Ammoniak $C_5 H_{13} N O_2$. Der durch Einleiten von Ammoniakgas im Valeraldehyd entstandene Syrup erstarrt in der Kälte nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei. Valeraldehyd mit wässrigem Ammoniak geschüttelt setzt Krystalle derselben Verbindung ab; sie enthalten Krystallwasser, das sie im leeren Raume über Kalk und Salmiak verlieren. In Wasser lösen sich diese Krystalle nicht, in Weingeist und Aether in allen Verhältnissen; an der Luft oder beim Erwärmen gehen sie schnell in eine syrupdicke Flüssigkeit über.

§. 392. Schwefligsaures Valeraldehyd-Natron $C_5 H_9 N S_2 O_6 + 3$ aq. Perlglänzende Blättchen, die in kaltem Wasser schwer löslich, in concentrirter Lösung von saurem schwefligsaurem Natron und in absolutem Alkohol und Aether unlöslich sind und mit Wasser auf 80°—90° erhitzt zersetzt werden. Säuren und kaustische oder kohlensaure Alkalien scheiden den Valeraldehyd aus dieser Verbindung wieder ab.

§. 393. Valeraldin $C_{15}H_{31}NS_4$. Durch das in Wasser vertheilte Valeraldehyd-Ammoniak wird Schwefelwasserstoff geleitet; die Krystalle verschwinden und das Valeraldin scheidet sich als dickflüssiges Oel an der Oberfläche ab,

$$\underset{\text{Valeraldehyd-Ammoniak}}{3(C_5H_{13}NO_2)} + 6HS = \underset{\text{Valeraldin.}}{C_{15}H_{31}NS_4} + 6HO + 2NH_4S.$$

Es besitzt einen nicht sehr starken, aber lange haftenden unangenehmen Geruch, wird nicht fest in einem Gemenge von Kochsalz und Schnee, verflüchtigt sich beim Erhitzen scheinbar ohne Zersetzung und ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Es reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren Salze.

Salzsaures Valeraldin $C_{15}H_{31}NS_4, HCl$. Valeraldin mit Salzsäure übergossen erstarrt zu einer Krystallmasse, die aus heissem Weingeist in Nadeln krystallisirt; aus der wässrigen Lösung fällt salpetersaures Silberoxyd erst Chlorsilber und darauf scheidet sich schwarzes Schwefelsilber ab.

Leucin $C_6H_{13}NO_4$.

§. 394. Man stellt diesen Körper durch Erhitzen des Valeraldehyd-Ammoniaks mit Salzsäure und Blausäure,

$$\underset{\text{Valeraldehyd}}{C_5H_{10}O_2} + \underset{\text{Blausäure}}{CHN} + 2HO = \underset{\text{Leucin}}{C_6H_{13}NO_4};$$

und durch Erwärmen des Thialdins mit Silberoxyd und Wasser auf 100° (§. 223) dar.

Es entsteht ferner (häufig zugleich mit Glycocoll) bei Fäulniss des Caseïns oder Klebers unter Wasser, beim Kochen der Proteïnsubstanzen, des Harns und Leims mit Schwefelsäure oder Kalilauge oder beim Schmelzen dieser Stoffe mit Kalihydrat.

In der Leber und im Harne Kranker ist das Leucin einigemal gefunden.

Das Leucin bildet weisse, zarte, fettig anzufühlende Blättchen, die in Wasser leicht, in heissem Alkohol weniger, in kaltem Alkohol sehr schwer, in Aether nicht löslich sind; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es unverändert, bei raschem Erhitzen schmilzt es und ein Theil wird zersetzt. — Mit Wasser und Bleisuperoxyd erwärmt gehen Butyraldehyd und Ammoniak über, mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein entstehen Cyanbutyl, Kohlensäure und Wasser,

$$\underset{\text{Leucin}}{C_6H_{13}NO_4} + 4O = \underset{\text{Cyanbutyl}}{C_5H_9N} + CO_4 + 4HO;$$

wendet man concentrirtere Schwefelsäure an, so ist im Destillat Valeriansäure, im Rückstande Ammoniak enthalten. In Kali ist es leicht löslich, mit Kalihydrat geschmolzen entstehen valeriansaures Kali, Ammoniak und Wasserstoff. Chlor in die Lösung des Leucins in kohlensaurem Kali geleitet entwickelt den Geruch nach Cyanchlorid, ferner treten Blausäure, Valeriansäure, Valeronitril und Ammoniak auf.

Bei Behandlung mit salpetriger Säure entsteht die der Milchsäure homologe Leucinsäure; diese bildet sich vielleicht auch bei Einwirkung des Chlors auf eine kalische Leucinlösung.

In Säuren löst es sich und geht damit Verbindungen ein.

Salzsaures Leucin $C_6 H_{13} N O_4$, $H Cl$. In Wasser sehr lösliche Krystalle.

Salpetersaures Leucin $C_6 H_{13} N O_4$, $N H O_6$. Farblose Nadeln; mit salpetersaurem Kalk bildet es warzige Gruppen, mit salpetersaurer Magnesia körnige und zerfliessliche Krystalle, mit salpetersaurem Silberoxyd eine krystallisirbare Verbindung.

Das Leucin verbindet sich gleichfalls mit Basen.

Die Kupferverbindung ($C_6 H_{12} Cu N O_4$?) wird beim Eindampfen der mit Kupferoxydhydrat gesättigten Leucinlösung als körnig krystallinische, tiefblaue Masse erhalten.

Die Quecksilberverbindung $C_6 H_{12} Hg N O_4$ entsteht beim Kochen der Leucinlösung mit Quecksilberoxyd. Leucinlösung wird nicht durch salpetersaures Quecksilberoxyd oder Sublimat gefällt.

Die Bleiverbindung ($C_6 H_{12} Pb N O_4$?) scheidet sich bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak zu einem kochenden Gemisch von Bleizuckerlösung und Leucin in kleinen Blättchen ab.

Valeron $C_9 H_{18} O_2$.

§. 395. Eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei trockner Destillation des valeriansauren Kalks zugleich mit Valeral entsteht; sie löst sich in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser und geht mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirbare Verbindungen ein.

§. 396. Werden äquivalente Mengen des valeriansauren und essigsauren Kalis gemischt und trocken destillirt, so geht eine bei 120° siedende ölige Flüssigkeit über, deren Zusammensetzung $C_6 H_{12} O_2$ und deren Constitution wahrscheinlich $\left.\begin{matrix} C_5 H_9 O_2 \\ C H_3 \end{matrix}\right\}$ oder $\left.\begin{matrix} C_2 H_3 O_2 \\ C_4 H_9 \end{matrix}\right\}$ ist.

§. 395 a. Das bei der Destillation der Valerianawurzel mit Wasser übergehende Oel besteht aus einem Kohlenwasserstoff, isomerisch mit dem Terpentinöl, Valeriansäure, Harz, Borneokampher und einem eigenthümlichen Stoff, das Valerol $C_6 H_{10} O_2$. Man stellt dieses rein dar, indem man das Valerianaöl bis auf 200° erhitzt, den Rückstand in Eis stellt und die krystallinische Masse rectificirt. Das Valerol erstarrt einige Grade unter 0°, wird über +20° wieder flüssig, riecht schwach nach Heu, ist leichter als Wasser und wenig löslich darin, aber leicht löslich in Alkohol, Aether und den flüchtigen Oelen. — An der Luft geht es allmälig in Valeriansäure über, schmelzendes Kalihydrat verwandelt es unter Wasserstoffentwickelung in Kohlensäure und Valeriansäure,

$$\underset{\text{Valerol}}{C_6 H_{10} O_2} + 6 H O = \underset{\text{Valeriansäure.}}{C_5 H_{10} O_4} + C O_4 + 6 H.$$

Concentrirte Schwefelsäure löst es und bildet eine eigenthümliche Säure, Salpetersäure verwandelt es in ein gelbes Harz.

Valeriansäure $C_5 H_{10} O_4$.

§. 396. Sie findet sich im Delphinöl, in der Valerianawurzel und dem Valerianakraut, in den Beeren und der Rinde von Viburnum Opulus, in der Angelicawurzel, in der Wurzel von Athamanta oreoselinum, in der Asa foetida u. s. w. — Sie entsteht bei der Oxydation des Valer-

aldehyds, des Amylalkohols und des Valerols, dann der Proteïnsubstanzen und des Leims mit chromsaurem Kali oder Braunstein und Schwefelsäure, oder beim Schmelzen letztgenannter Stoffe und des Leucins mit Kalihydrat, oder bei Fäulniss derselben unter Wasser, bei Oxydation der Oelsäure und anderer Fette mit Salpetersäure und beim Schmelzen des Indigos und des Lycopodiums mit Kalihydrat.

Valerianawurzel (die vorher mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure einige Zeit gestanden hat, um aus dem Valerol (§. 395 a) Valeriansäure zu gewinnen) wird mit Wasser der Destillation unterworfen, das Destillat mit Soda neutralisirt, das indifferente Oel abdestillirt und die Lösung des valeriansauren Natrons zur Trockne gebracht.

Amylalkohol wird mit Natronkalk anhaltend auf 200° erhitzt und aus dem Rückstande durch Destillation mit Schwefelsäure die Valeriansäure gewonnen. Oder man giesst in einen Brei von chromsaurem Kali und Wasser ein Gemisch von Amylalkohol und Schwefelsäure in kleinen Portionen und unterstützt zuletzt die Einwirkung durch Erwärmen; das Destillat wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt, die aus Valeraldehyd und Valeriansäure-Amyläther bestehende Oelschicht abgehoben und die Lösung des valeriansauren Natrons zur Trockne gebracht.

Bei der Destillation dieses Salzes mit Schwefelsäure von mittlerer Concentration geht eine wässrige Lösung der Valeriansäure und eine leichtere ölige Säure über, deren Zusammensetzung $C_5H_{10}O_4 + 2$ aq. ist; aus dieser wird durch Destillation für sich die wasserfreie Säure gewonnen, indem man die Vorlage wechselt, sobald das Destillat nicht mehr milchig erscheint.

Die Valeriansäure ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, nach Valerianawurzel und altem Käse riechend und sauer und widrig schmeckend; auf der Zunge macht sie einen weissen Flecken. Sie ist leichter als Wasser, löst sich in 30 Thln. desselben und beim Schütteln mit weniger Wasser erhebt sich eine wässrige Säure $C_5H_{10}O_4 + 2$ aq. an die Oberfläche; mit Alkohol und Aether ist sie in jedem Verhältniss mischbar und auch in Essigsäure in reichlicher Menge löslich. Bei —15° bleibt sie flüssig, bei 174°,5 siedet sie und ihre Dampfdichte ist 3,68; sie brennt mit leuchtender Flamme. Sie löst Camphor und Harze, aber nicht Schwefel. Leitet man die Dämpfe der Valeriansäure durch ein glühendes Rohr, so entstehen Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n}, worunter namentlich Tritylen enthalten ist. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie unter Entwickelung von schwefliger Säure verkohlt. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird sie in Nitrovaleriansäure verwandelt. Chlor bildet damit Substitutionsproducte, Brom und Jod sind ohne Einwirkung.

Die valeriansauren Salze sind im trocknen Zustande geruchlos, feucht riechen sie nach Valeriansäure; sie schmecken häufig süss und einige gerathen in rotirende Bewegung, wenn man sie auf Wasser wirft.

Valeriansaures Ammoniak. In Wasser und Weingeist sehr lösliche Nadeln, die beim Verdunsten ihrer Lösung Ammoniak verlieren und bei Destillation mit Phosphorsäureanhydrid Cyanbutyl liefern.

Valeriansaures Kali $C_5H_9KO_4$. Nicht krystallisirendes, zerfliessliches und in Alkohol leicht lösliches Salz, das bei 140° schmilzt und Wasser verliert. Wird die concentrirte Lösung durch den galvanischen Strom zersetzt, so entwickeln sich Wasserstoff, Kohlensäure und Tetrylen (C_4H_8), gleichzeitig erhebt sich ein ätherisch riechendes Oel, das beim Behandeln mit weingeistigem Kali Butyl (C_8H_{18}) und Valeriansäure liefert. Valeriansaures Kali giebt bei Destillation mit arseniger Säure Butylkakodyl.

Valeriansaures Natron ist eine blumenkohlartig krystallisirende, zerfliessliche Salzmasse, die auch in Alkohol leicht löslich ist und bei 140° schmilzt.

Valeriansaurer Baryt $C_5H_9BaO_4 + 2$ aq. Glänzende Krystalle, an warmer Luft verwitternd und in Wasser leicht löslich. Ueber 250° erhitzt entwickeln sich Valeral, Valeron und Kohlenwasserstoffe.

Valeriansaurer Strontian gleicht dem Barytsalz.

Valeriansaurer Kalk $C_5H_9CaO_4$. In Wasser und heissem Weingeist leicht lösliche Nadeln, die bei 150° schmelzen.

Valeriansaure Magnesia. Zu Büscheln vereinigte und in warmer Luft verwitternde Säulen.

Valeriansaure Thonerde. In Wasser unlösliche Flocken.

Valeriansaures Zinkoxyd. Kleine Blättchen, in 50 Thl. kaltem und 40 Thl. kochendem Wasser, leichter in Alkohol löslich; die wässrige Lösung scheidet beim Kochen ein unlösliches basisches Salz ab. Das Salz schmilzt in höherer Temperatur und destillirt bei 250° unzersetzt über.

Valeriansaures Cadmiumoxyd gleicht der vorigen Verbindung.

Valeriansaures Nickeloxyd. Die wässrige Säure löst das kohlensaure Nickeloxyd kaum; die wasserfreie Säure giebt damit ein grünes Oel, das in Alkohol, aber kaum in Wasser löslich ist.

Valeriansaures Kobaltoxyd. Violette Säulen, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Valeriansaures Manganoxydul. Glänzende, in Wasser sehr lösliche Tafeln.

Valeriansaures Eisenoxyd. Rothes, amorphes Pulver, das von valeriansaurem Natron aus Eisenoxydlösung gefällt wird.

Valeriansaures Kupferoxyd. Aus der Lösung des kohlensauren Kupferoxyds in Valeriansäure in grünen Krystallen anschiessend. Valeriansäure scheidet aus der Lösung des essigsauren Kupferoxyds grünliche Tropfen ab, die sich bald in ein blaugrünes Krystallpulver verwandeln.

Valeriansaures Wismuthoxyd. Die Lösung des salpetersauren Wismuthoxyds wird von valeriansaurem Natron gefällt.

Valeriansaures Bleioxyd $C_5H_9PbO_4$. Glänzende Blättchen, die beim langsamen Verdunsten der Lösung des Bleioxyds in Valeriansäure erhalten werden; Valeriansäure fällt aus Bleizuckerlösung einen weissen Niederschlag. Lässt man wasserfreie Valeriansäure auf überschüssiges Bleioxyd einwirken, so wird Wärme frei und die mit kaltem Wasser bereitete Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten im Vacuum kleine glänzende Nadeln: $C_5H_9PbO_4$, 2 PbO.

Valeriansaures Quecksilberoxyd. Quecksilberoxyd löst sich in heisser wasserfreier Valeriansäure und die Lösung der gebildeten pflasterähnlichen Masse in heissem Wasser setzt beim Erkalten Nadeln ab. Valeriansaures Natron fällt dieselbe Verbindung aus Sublimatlösung.

Valeriansaures Silberoxyd $C_5H_9AgO_4$. Weisser, bald krystallinisch werdender Niederschlag, der am Lichte sich schwärzt.

§. 397. Valeriansäure-Methyläther $C_6H_{12}O_4$. Valeriansaures Natron wird mit Holzgeist und Schwefelsäure destillirt. Farbloses, nach Holzgeist und Valeriansäure riechendes Liquidum, das bei 116°,2 siedet.

Valeriansäure-Aethyläther $C_7H_{14}O_4$. Valeriansaures Natron destillirt man mit Weingeist und Schwefelsäure. Nach Obst und Baldrian riechende Flüssigkeit, die bei 133°,2 siedet und deren Dampf-

dichte 4,558 ist. Concentrirtes Ammoniak verwandelt diesen Aether in Valeramid.

§. 398. Trichlorvaleriansäure $C_5 H_7 Cl_3 O_4$. Sie entsteht beim Einleiten des Chlors in Valeriansäure im Dunkeln; die Säure wird zu Anfang kalt gehalten, zuletzt auf 60° erwärmt. Durchscheinendes, geruchloses Oel, scharf und brennend schmeckend und auf der Zunge einen weissen Flecken hervorbringend; es ist schwerer als Wasser und vereinigt sich damit zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit; bei 30° wird es dünnflüssig, bei 110°—120° zersetzt es sich. Von Alkalien wird die Trichlorvaleriansäure gelöst, durch Säuren aus dieser Lösung wieder gefällt.

Quadrichlorvaleriansäure $C_5 H_6 Cl_4 O_4$. Chlor leitet man im Sonnenlichte durch Valeriansäure, zuletzt bei 60°. — Geruchlose, halbflüssige Substanz, schwerer als Wasser und etwas darin löslich; mit demselben geht sie eine leicht flüssige Verbindung ein: $C_5 H_6 Cl_4 O_4 + 2$ aq.; in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Bei 150° wird sie zersetzt. Ueberschüssige fixe Alkalien zersetzen die Quadrichlorvaleriansäure, Ammoniak wirkt selbst in der Wärme nicht ein.

Die Verbindungen dieser Säure mit den Alkalien sind leicht löslich in Wasser, die übrigen Salze unlöslich oder schwer löslich.

Quadrichlorvaleriansaures Silberoxyd $C_5H_5AgCl_4O_4$. Silberlösung bringt in dem Ammoniaksalz einen weissen krystallinischen Niederschlag hervor, der im Dunkeln langsam, im Lichte rasch unter Abscheidung von Chlorsilber zersetzt wird.

§. 399. Nitrovaleriansäure $C_5 H_9 (N O_4) O_4$. — Die Valeriansäure mit concentrirter Salpetersäure 18 Tage gekocht, bleibt zum Theil unverändert, zum Theil wird sie in Nitrovaleriansäure und andere Producte verwandelt. — Rhombische Tafeln, schon bei 100° anfangend zu sublimiren, aber erst in weit höherer Temperatur destillirend; in heissem Wasser sind sie leicht, in kaltem weniger löslich.

Das Baryt-, Kalk- und Bleisalz sind löslich und krystallisirbar; das Eisensalz ist ein dem bernsteinsauren Eisenoxyd ähnlicher Niederschlag. Das Silbersalz $C_5 H_8 Ag (N O_4) O_4$ krystallisirt aus heissem Wasser beim Erkalten in glänzenden Nadeln.

Valeriansäureanhydrid $C_{10} H_{18} O_6$.

§. 400. Auf 6 Aeq. valeriansaures Natron lässt man 1 Aeq. Phosphoroxychlorid einwirken und destillirt oder wäscht die Masse erst mit Wasser und etwas kohlensaurem Natron und zieht das Anhydrid mit Aether aus. — Es ist ein leicht bewegliches Liquidum, nicht unangenehm nach Aepfeln riechend; es ist leichter als Wasser, verwandelt sich damit langsam in Valeriansäure, es siedet bei 215° unter schwacher Zersetzung.

§. 400a. Valerylchlorür, $C_5 H_9 O_2 Cl$, entsteht bei Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf valeriansaures Natron. Es ist ein farbloses, an der Luft rauchendes, leicht bewegliches Liquidum, das mit Wasser in Salzsäure und Valeriansäure zerfällt.

Valeramid $C_5H_{11}NO_2$.

§. 401. Valeriansäureäther lässt man längere Zeit mit Ammoniak in Berührung und verdunstet dann. Es bleiben glänzende, über 100° schmelzende, sublimirbare und in Wasser leicht lösliche Blättchen, die beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid oder beim Ueberleiten ihrer Dämpfe über erhitzten Kalk Butylcyanür liefern.

Amylgruppe.

§. 402. Die Verbindungen dieser Gruppe enthalten das Radical Amyl C_5H_{11}; die wichtigsten derselben sind:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\Zn\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}.$$

Typus — Amylwasserstoff — Zinkamyl — Amyl.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2;\quad \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O_2;\quad \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O_2;\quad \left.\begin{matrix}S\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O_2;\quad \left.\begin{matrix}S\\(C_5H_{11})_2\end{matrix}\right\}O_4.\ ^{*)}$$

Typus — Amylalkohol — Amyläther — Zusammengesetzte Amyläther einbasischer Säuren — Zusammenges. Amyläther zweibasischer Säuren.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2;\quad \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}S_2;\quad \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}S_2.$$

Typus — Amylsulfhydrat — Schwefelamyl.

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\Cl\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\Br\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\J\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\Cy\end{matrix}\right\}.$$

Typus — Chloramyl — Bromamyl — Jodamyl — Cyanamyl.

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.;\quad N\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\\H\end{matrix}\right.;\quad N\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right.;\quad N\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right..$$

Typus — Amylamin — Biamylamin — Triamylamin.

$$\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2;\quad \left.\begin{matrix}N(C_5H_{11})_4\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Typus — Tetraamylammoniumoxydhydrat.

Amylen C_5H_{10}.

§. 403. Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich bei Destillation des Amylalkohols mit Schwefelsäure oder Chlorzink, bei Zersetzung des Chloramyls mit schmelzendem Kalihydrat und bei Zerlegung des Jodamyls mit Zinkamalgam. — Das Amylen ist eine wasserhelle, nach faulem Kohl riechende Flüssigkeit, die bei 35° siedet und deren Dampfdichte 2,38 ist; es brennt mit leuchtender Flamme. Von Schwefelsäure-

*) S bedeutet ein Säureradical.

anhydrid und von Antimonchlorid wird der Dampf desselben rasch absorbirt. Durch Einwirkung des Broms erhält man die Verbindungen:

Amylenbromür $C_5 H_{10} Br_2$ und Bromamylenbromür $C_5 H_9 Br_3$, welche mit weingeistigem Kali

Bromamylen $C_5 H_9 Br$ und Bibromamylen $C_5 H_8 Br_2$ liefern.

Das Bromamylen ist ein leicht bewegliches und sehr flüchtiges Oel, auf welches weingeistiges Ammoniak bei 100° ohne Einwirkung ist.

Wird Amylenbromür anhaltend auf 100° mit weingeistigem Ammoniak erwärmt, so scheidet sich Bromammonium ab und es wird eine ölige Base gebildet.

Amylwasserstoff $C_5 H_{12}$.

§. 404. Er wird beim Erhitzen des Zinks mit Jodamyl und Wasser auf etwa 142° erhalten,

$$\underset{\text{Jodamyl}}{2\,C_5 H_{11} J} + 4\,Zn + 2\,H\,O = \underset{\text{Amylwasserstoff.}}{2\,C_5 H_{12}} + \underset{\text{Basisches Jodzink.}}{2\,(Zn\,J, Zn\,O)};$$

und entsteht zugleich mit Amylen und Amyl bei Einwirkung des Zinks auf trocknes Jodamyl (§. 406),

$$\underset{\text{Amyl}}{C_{10} H_{22}} = \underset{\text{Amylwasserstoff.}}{C_5 H_{12}} + \underset{\text{Amylen.}}{C_5 H_{10}}.$$

Er ist eine farblose, leicht bewegliche, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, die nicht bei — 24° fest wird, bei 30° siedet und deren Dampfdichte 2,499 ist; er brennt mit weisser, leuchtender Flamme. In Wasser ist der Amylwasserstoff unlöslich, mit Alkohol und Aether mischt er sich in allen Verhältnissen; von rauchender Schwefelsäure wird er nicht angegriffen und die stärksten Oxydationsmittel verändern ihn kaum.

Zinkamyl $C_5 H_{11} Zn$.

§. 405. Bei 180° lässt man Zink auf Jodamyl einwirken. Es ist eine farblose, an der Luft rauchende, aber sich nicht entzündende Flüssigkeit, die von Wasser in Amylwasserstoff und Zinkoxydhydrat zerlegt wird.

Amyl $C_{10} H_{22}$.

§. 406. Amyljodür wird mit Zinkamalgam auf 160°—180° erhitzt; es bilden sich Amylen, Amylwasserstoff und Amyl, die durch Destillation getrennt werden. Das Amyl entsteht auch bei Zersetzung des capronsauren Kali's durch den galvanischen Strom. Es ist eine farblose, schwach ätherische Flüssigkeit, die bei — 30° dick wird, bei 155° siedet und deren Dampfdichte 4,898 ist. Es lässt sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur entzünden, der Dampf brennt aber mit

weisser leuchtender Flamme. In Wasser ist es nicht, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich. Rauchende Schwefelsäure lässt es unverändert, rauchende Salpetersäure und ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure oxydiren es langsam beim Kochen, wobei der Geruch nach Valeriansäure auftritt.

Amylalkohol $C_5 H_{12} O_2$.

§. 407. Bei der Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten (der Branntweinmaische, des Runkelrübensyrups, der Weintrestern u. s. w.) bildet sich der Amylalkohol nächst dem Weingeist in grösster Menge und macht den Hauptbestandtheil des sogenannten Fuselöls aus. Zur Reindarstellung entwässert man das Fuselöl und unterwirft es wiederholten Destillationen mit eingesenktem Thermometer, indem der bei 132° siedende Theil desselben für sich aufgefangen wird.

Der Amylalkohol ist ein farbloses, leicht bewegliches Oel, von widerlichem Geruch und brennendem Geschmack; der Dampf reizt zum Husten. Er krystallisirt bei — 20° und siedet bei 132°, das spec. Gew. des Dampfes ist 3,147, das des flüssigen Amylalkohols 0,8184 bei 15°. In Wasser ist er wenig, in Alkohol, Aether und den flüchtigen Oelen in allen Verhältnissen löslich.

Die Dämpfe werden, wenn man sie durch ein rothglühendes Rohr leitet, in Kohlenwasserstoffe zerlegt, unter welchen das Tritylen (§. 358) in reichlicher Menge enthalten ist. —

An der Luft geht er langsam, in Berührung mit Platinschwarz schneller in Valeriansäure über.

Beim Vermischen mit Schwefelsäure entsteht Amylschwefelsäure, bei Destillation des Gemisches treten schweflige Säure, Amyläther, Amylen und andre Kohlenwasserstoffe auf, während sich der Rückstand schwärzt. Phosphorsäureanhydrid liefert Amylen und homologe Kohlenwasserstoffe. Bei der Destillation mit Chlorzink wird ebenfalls Amylen, dann ein bei 160° siedender Krystallwasserstoff, $C_{10} H_{20}$, und ein zwischen 240° und 280° siedender, $C_{20} H_{40}$, erhalten.

Kalium entwickelt aus dem Amylalkohol Wasserstoff und bildet Kaliumamylat $C_5 H_{11} K O_2$.

Kalihydrat löst sich in Amylalkohol. Mit Natronkalk auf 220° erwärmt entsteht unter Wasserstoffentwickelung valeriansaures Salz.

Von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird er zu Valeraldehyd und Valeriansäure oxydirt; Salpetersäure bildet dieselben Producte und ausserdem Salpetrigsäure-Amyläther und Salpetersäure-Amyläther.

Von concentrirter Salzsäure wird es in Chloramyl verwandelt; — mit Phosphorchlorür bilden sich Biamylphosphorige Säure, Chloramyl-Salzsäure, mit Phosphorchlorid Chloramyl, Phosphoroxychlorid und Salzsäure.

$$\underset{\text{Amylalkohol}}{C_5 H_{12} O_2} + P Cl_5 = \underset{\text{Chloramyl.}}{C_5 H_{11} Cl} + P Cl_3 O_2 + H Cl.$$

Wird Amylalkohol mit Phosphor und Jod oder Brom destillirt, so entsteht Jodamyl oder Bromamyl.

Chlor wirkt heftig auf ihn ein.

Amyläther $C_{10}H_{22}O_2$.

§. 408. Beim Erhitzen des Amylalkohols mit Schwefelsäure, bei trockner Destillation der amylschwefelsauren Salze und bei Einwirkung des Jodamyls auf Kaliumamylat entsteht diese Verbindung, die eine bei 176° siedende, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit ist.

Amyl-Methyläther $C_6H_{14}O_2$ $\left(\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2\right)$. Jodmethyl lässt man auf Kaliumamylat wirken; bei 92° siedende Flüssigkeit, deren Dampfdichte 3,75 ist.

Amyl-Aethyläther $C_7H_{16}O_2$ $\left[\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2\right]$. Jodäthyl bringt man mit Kaliumamylat, oder Jodamyl mit Kaliumalkoholat zusammen, oder erhitzt Chloramyl mit weingeistigem Kali auf 100°. Es ist ein bei 112° siedendes Oel, dessen Dampf ein spec. Gew. von 4,042 besitzt.

Amylsulfhydrat $C_5H_{12}S_2$.

§. 409. Concentrirte Lösungen von amylschwefelsaurem Kali und Kaliumsulfhydrat werden destillirt, oder man zersetzt eine weingeistige Kaliumsulfhydratlösung in höherer Temperatur durch Chloramyl.

Unangenehm zwiebelartig riechendes, farbloses Oel, dessen Siedepunkt bei 117° liegt und dessen Dampfdichte 3,631 ist. An der Luft zersetzt sich das Amylsulfhydrat allmälig, kochende Kalilauge verändert es nicht, kochende Salpetersäure führt es in amylschweflige Säure über.

Mit den Metallen bildet es salzartige Verbindungen.

Die Bleiverbindung ist ein gelbes Coagulum, das beim Schütteln des Amylsulfhydrats mit Bleizuckerlösung entsteht.

Die Quecksilberverbindung bildet sich unter Wärmeentwickelung beim Zusammentreffen des Amylsulfhydrats mit Quecksilberoxyd und scheidet sich aus heissem Alkohol und Aether in kleinen Blättchen ab; sie schmilzt etwas über 100°.

Schwefelamyl $C_{10}H_{22}S_2$.

§. 410. Es wird durch wechselseitige Zersetzung aus Schwefelkalium und Amylchlorür erhalten. Es ist ölförmig, riecht zwiebelartig, siedet bei 216° und die Dampfdichte ist 6,3.

Zweifach Schwefelamyl $C_{10}H_{22}S_4$.

§. 411. Concentrirte Lösungen von zweifach Schwefelkalium und amylschwefelsaurem Kali werden mit einander destillirt. Es ist eine gelbe, nach Zwiebeln riechende Flüssigkeit, zwischen 240° und 260°

siedend und mit weisser leuchtender Flamme brennend. Wässriges Kali, Ammoniak, Salzsäure und Königswasser verändern es nicht, concentrirte Schwefelsäure entwickelt in der Wärme schweflige Säure, Salpetersäure oxydirt es zu amylschwefliger Säure.

Amylschweflige Säure $C_5 H_{12} S_2 O_6$.

§. 412. Amylsulfhydrat, zweifach Schwefelamyl und Sulfocyanamyl werden mit Salpetersäure oxydirt. Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene reine Säure ist ein zerfliesslicher, nicht krystallisirender Syrup, von eigenthümlichem Geruch und saurem Geschmack.

Das Ammoniak-, Kali- und Kalksalz sind in Wasser und Alkohol lösliche Blättchen. — Das Barytsalz $C_5 H_{11} Ba S_2 O_6$ bildet Blättchen, die sich in 10 Thln. Wasser lösen, auf Wasser geworfen rotiren und eine hohe Temperatur ohne Zersetzung ertragen.

Das Kupfersalz krystallisirt in blaugrünen Tafeln.

Das Bleisalz $C_5 H_{11} Pb S_2 O_6$ schiesst in farblosen Blättchen an, die bei 120° ihr Krystallwasser verlieren. Das Silbersalz $C_5 H_{11} Ag S_2 O_6$ wird in schönen rhombischen Tafeln erhalten; die sehr concentrirte Lösung erstarrt zu einer Gallerte, welche dem coagulirten Albumin gleicht.

Amylschwefelsäure $C_5 H_{12} S_2 O_8$.

§. 413. Gleiche Theile Schwefelsäure und Amylalkohol werden vermischt, nach einiger Zeit wird mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt gesättigt und aus dem Filtrat durch Verdunsten krystallisirter amylschwefelsaurer Baryt gewonnen. — Die aus dem Barytsalz mit Schwefelsäure abgeschiedene Amylschwefelsäure erscheint nach der Concentration als farbloser Syrup, der sich beim Kochen oder im Vacuum in Amylalkohol und Schwefelsäure zerlegt; sie löst Eisen und Zink, zerlegt die kohlensauren Salze und wird von Chlor und von Salpetersäure in der Wärme zersetzt.

Die Salze sind krystallisirbar, löslich in Wasser, zerlegen sich im trocknen Zustande und in Lösung mit der Zeit von selbst; sie liefern bei trockner Destillation Kohlensäure, schweflige Säure, ein brennbares Gas, ölige Producte und hinterlassen Kohle und ein schwefelsaures Salz.

Amylschwefelsaures Ammoniak $C_5 H_{11} (N H_4) S_2 O_8$. Etwas zerfliessliche Blättchen oder Warzen, die auch in Alkohol löslich sind und auf Wasser geworfen in rotirende Bewegung gerathen.

Amylschwefelsaures Kali $C_5 H_{11} K S_2 O_8 + aq$. Concentrisch vereinigte Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und sich bei 170° zersetzen.

Amylschwefelsaures Natron $C_5 H_{11} Na S_2 O_8 + 3 aq$. In Wasser leicht lösliche Warzen oder Blättchen, bei 35° schon weich werdend und sich bei 145° zersetzend.

Amylschwefelsaurer Baryt $C_5 H_{11} Ba S_2 O_8 + 2 aq$. Er krystallisirt in glänzenden Tafeln oder Blättchen, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen und sich beim Kochen der Lösung und im trocknen Zustande schon bei 95° zersetzen.

Amylschwefelsaurer Strontian $C_5H_{11}SrS_2O_8 + 2$ aq. In Wasser und Alkohol leicht lösliche warzige Krystalle.

Amylschwefelsaurer Kalk $C_5H_{11}CaS_2O_8 + 2$ aq. Warzige Krystalle, in Wasser und Weingeist löslich, beim Kochen der Lösung sich zersetzend, mit weingeistigem Ammoniak auf 250° erwärmt schwefelsauren Kalk und schwefelsaures Amylamin liefernd.

Amylschwefelsaure Magnesia $C_5H_{11}MgS_2O_8 + 4$ aq. Glänzende Blättchen.

Amylschwefelsaures Manganoxydul $C_5H_{11}MnS_2O_8 + 4$ aq. Fast farblose, in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle.

Amylschwefelsaures Zinkoxyd $C_5H_{11}ZnS_2O_8 + 2$ aq. Blättchen, die sich in Wasser und Alkohol lösen.

Amylschwefelsaures Eisenoxydul bildet grüne, krystallinische Körner, das Eisenoxydsalz gelbe, zerfliessliche krystallinische Körner.

Amylschwefelsaures Nickeloxyd $C_5H_{11}NiS_2O_8 + 2$ aq. Zerfliessliche warzenartig gruppirte Blättchen.

Amylschwefelsaures Bleioxyd $C_5H_{11}PbS_2O_8 +$ aq. Kleine zu Warzen vereinigte Blättchen, die sich in Wasser und Alkohol lösen; die Lösung reagirt sauer, wird aber bei Digestion mit Bleioxyd neutral und hinterlässt beim Verdunsten eine farblose Masse: $C_5H_{11}PbS_2O_8, PbO, HO$.

Amylschwefelsaures Kupferoxyd $C_5H_{11}CuS_2O_8 + 4$ aq. Blassblaue Tafeln, die in Wasser und Weingeist löslich sind.

Amylschwefelsaures Quecksilberoxyd $C_5H_{11}HgS_2O_8 + 2$ aq. Gelbe, warzige Krystalle, die an feuchter Luft zerfliessen.

Amylschwefelsaures Silberoxyd $C_5H_{11}AgS_2O_8$. Farblose Blätter, die sich an der Luft verändern und in Wasser und Weingeist leicht lösen.

Salpetrigsäure-Amyläther $C_5H_{11}NO_4$.

§. 414. In erwärmten Amylalkohol leitet man salpetrige Säure oder erhitzt ihn mit Salpetersäure bis zum anfangenden Sieden, worauf die Reaction ohne Anwendung äusserer Wärme fortgeht.

Er ist ein gelbliches, bei 96° siedendes Liquidum, von 4,03 Dampfdichte; beim Erwärmen färbt er sich dunkler. Mit Bleisuperoxyd erwärmt bilden sich salpetersaures und salpetrigsaures Bleioxyd und Amylalkohol.

Salpetersäure-Amyläther $C_5H_{11}NO_6$.

§. 415. Auf Amylalkohol lässt man bei Gegenwart von Harnstoff Salpetersäure einwirken. — Oeliges, farbloses Liquidum, nach Wanzen riechend, süss und brennend schmeckend; er siedet bei 147°, wobei er sich etwas zersetzt, der Dampf explodirt zuweilen beim Erhitzen; er brennt mit weisser grün gesäumter Flamme.

Borsäure-Amyläther $C_{15}H_{33}BO_6$ $[B(C_5H_{11})_3O_6]$.

§. 416. Er entsteht bei Einwirkung des Chlorbors auf Amylalkohol und ist eine farblose, ölige, schwach nach Amylalkohol riechende Flüssigkeit, die zwischen 270° und 275° siedet und deren Dampfdichte

10,55 gefunden ist; er brennt mit grüner Flamme; von Wasser und Ammoniak wird er zersetzt.

Geschmolzene und gepulverte Borsäure mit Amylalkohol erhitzt geht damit eine Verbindung ein; zieht man die Masse mit Aether aus und verdunstet diesen, so bleibt eine dicke durchsichtige Masse, die sich in Fäden ziehen lässt und bis 200° ohne Zersetzung erwärmt werden kann.

Kieselsäure-Amyläther $C_{20} H_{44} Si_4 O_8$ [$Si_4 (C_5 H_{11})_4 O_8$].

§. 417. In Chlorsilicium giesst man Amylalkohol und destillirt dann. Der gebildete Amyläther ist eine farblose Flüssigkeit, schwach nach Amylalkohol riechend und zwischen 322° und 325° siedend; die Dampfdichte ist 15,2. Er brennt mit weisser Flamme, löst sich in Alkohol und Aether und wird langsam von Wasser und weingeistigem Ammoniak zersetzt.

Amylphosphorige Säure $C_5 H_{13} P O_6$ [$P H_2 (C_5 H_{11}) O_6$].

§. 418. Phosphorchlorür lässt man auf Amylalkohol und Wasser einwirken,

$$\underset{\text{Amylalkohol}}{2(C_5 H_{12} O_2)} + 2 H O + P Cl_3 = \underset{\text{Amylphosphorige Säure.}}{C_5 H_{13} P O_6} + \underset{\text{Chloramyl.}}{C_5 H_{11} Cl} + 2 H Cl.$$

Man neutralisirt mit Soda und fällt mit Salzsäure aus dem amylphosphorigsaurem Natron die Säure. Sie ist eine ölige, geruchlose Flüssigkeit, schwerer als Wasser und darin löslich, Salzsäure scheidet sie aus dieser Lösung wieder ab; mit der Zeit zersetzt sich die Säure und ihre wässrige Lösung; beim Erhitzen liefert sie Producte, die mit leuchtender Flamme brennen und hinterlässt phosphorige Säure. — Die amylphosphorige Säure löst die kohlensauren Salze unter Aufbrausen und bildet mit den Metallen leicht zersetzbare Salze. Das Kali- und Natronsalz sind gelatinöse Massen, das Barytsalz ist weich und zerfliesslich, das Bleisalz ein in Wasser und Alkohol schwer löslicher Niederschlag.

Biamylphosphorige Säure $C_{10} H_{23} P O_6$ [$P H (C_5 H_{11})_2 O_6$].

§. 419. Sie entsteht aus Phosphorchlorür und Amylalkohol,

$$\underset{\text{Amylalkohol}}{3 C_5 H_{12} O_2} + P Cl_3 = \underset{\text{Biamylphosphorige Säure.}}{C_{10} H_{23} P O_6} + \underset{\text{Chloramyl.}}{C_5 H_{11} Cl} + 2 H Cl.$$

Um sie von anhängender amylphosphoriger Säure zu befreien, wäscht man mit Wasser und Sodalösung und trocknet im leeren Raume bei 80°—100°. — Sie ist ein farbloses, etwas nach Amylalkohol riechendes Liquidum, siedet in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung und kann nur entzündet werden, nachdem sie erhitzt ist. An feuchter Luft zersetzt sie sich, Salpetersäure wirkt heftig auf sie ein, eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird beim Kochen mit ihr

reducirt, Chlor wird von ihr unter Entwickelung von Salzsäure absorbirt. Die biamylphosphorige Säure zersetzt nicht die Lösungen der kohlensauren Alkalien, auch sind noch keine Salze derselben bekannt.

Kohlensäure-Amyläther $C_{11}\,H_{22}\,O_6$.

§. 420. Chlorkohlensäure-Amyläther wird mit Wasser zersetzt, oder Oxalsäure-Amyläther mit Kalium behandelt. Er ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 224° — 225° siedet.

Bei Einwirkung des Carbonylchlorürs auf Amylchlorür scheint sich der Chlorkohlensäure-Amyläther (das Chlorür der Amylkohlensäure) zu bilden, der aber schon durch Wasser in den Kohlensäure-Amyläther übergeführt wird.

Carbaminsäure-Amyläther (Amylurethan) $C_6\,H_{13}\,N\,O_4$

$$\left(\begin{matrix} N\,H_2\,(C\,O_2) \\ C_5\,H_{11} \end{matrix}\right\}O_2 \text{ oder } N\left\{\begin{matrix} C_6\,H_{11}\,O_4 \\ H \\ H \end{matrix} \right. ?\left.\right).$$

§. 421. Auf Amylalkohol, der mit Carbonylchlorür gesättigt ist, lässt man wässriges Ammoniak einwirken; er entsteht auch aus Amylalkohol und Chlorcyan. — Aus heissem Wasser krystallisirt er in Nadeln, die bei 66° schmelzen, bei 220° sieden und in Alkohol und Aether löslich sind. Mit Barytwasser erhitzt zerlegt er sich in Kohlensäure, Ammoniak und Amylalkohol; concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Kälte ohne Zersetzung, beim Erwärmen entstehen Ammoniak, Amylschwefelsäure, Kohlensäure und schweflige Säure.

Amylschwefelkohlenstoffsäure (Amylxanthogensäure)

$$C_6\,H_{12}\,S_4\,O_2\left(\begin{matrix} C_6\,H_{11}\,S_4 \\ H \end{matrix}\right\}O_2\left.\right).$$

§. 422. Das Kalisalz dieser Säure entsteht bei Behandlung einer Lösung von Kalihydrat in Amylalkohol mit Schwefelkohlenstoff; aus der Lösung des Kalisalzes fällt Salzsäure die Säure als farbloses oder gelbliches Oel, von unangenehmem Geruch, das mit leuchtender Flamme brennt und Lackmus röthet.

Das Ammoniaksalz bildet farblose Prismen, die bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt werden können, in Alkohol und Aether löslich sind, an der Luft und mit Wasser sich allmälig zersetzen.

Das Kalisalz $C_6\,H_{11}\,K\,S_4\,O_2$ besteht aus gelblichen, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Schuppen.

Das Bleisalz $C_6\,H_{11}\,Pb\,S_4\,O_2$ ist ein gelblicher, beim Kochen sich schwärzender Niederschlag. Die weingeistige Lösung des Ammoniaksalzes mit Bleizucker versetzt liefert beim Verdunsten glänzende Blättchen dieser Verbindung.

Das Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalz sind gelbe oder weisse Niederschläge. Wird das amylschwefelkohlenstoffsaure Kali mit Jod versetzt, so scheidet sich ein gelbes Oel ab: $C_{12}\,H_{22}\,S_8\,O_4$ (vergl. §. 306), das bei 187° anfängt zu sieden und unter andern Producten den Amyläther der Amylschwefelkohlenstoffsäure liefert; mit Ammoniak behandelt entstehen amylschwefelkohlen-

stoffsaures Ammoniak, Sulfocarbaminsäure-Amyläther und Schwefel wird abgeschieden.

$$C_{12} H_{22} S_8 O_4 + N H_3 = C_6 H_{12} S_4 O_2 + C_6 H_{13} N S_2 O_2 + S_2.$$

Amylschwefelkohlenstoffsäure Sulfocarbaminsäure-Amyläther.

Der Aethyläther der Amylschwefelkohlenstoffsäure $C_{11} H_{22} S_4 O_2 \left(\begin{matrix} C_6 H_{11} S_4 \\ C_5 H_{11} \end{matrix}\Big\} O_2\right)$ ist ein ätherisch riechendes, gelbes Oel.

Der Methyläther dieser Säure wird bei Destillation des Kalisalzes mit methylschwefelsaurem Kali erhalten.

§. 423. Sulfocarbaminsäure-Amyläther $C_6 H_{13} N S_2 O_2$ $\left(\begin{matrix} N H_2 (C S_2) \\ C_5 H_{11} \end{matrix}\Big\} O_2\right)$ (Bereitung s. §. 422). Er ist ölförmig, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; bei 184° zerlegt er sich in Amylsulfhydrat und Cyanursäure,

$$3(C_6 H_{13} N S_2 O_2) = 3(C_5 H_{12} S_2) + C_3 H_3 N_3 O_6;$$

Amylsulfhydrat Cyanursäure;

beim Kochen mit Kali oder Barytwasser entstehen Amylalkohol und Sulfocyansäure,

$$C_6 H_{13} N S_2 O_2 = C_5 H_{12} O_2 + C H N S_2.$$

Amylalkohol Sulfocyansäure.

Von concentrirter Schwefelsäure wird er gelöst, beim Erhitzen tritt Verkohlung und Entwickelung von schwefliger Säure ein; rauchende Salpetersäure zersetzt ihn mit Heftigkeit; Salzsäure scheint selbst in Siedhitze ohne Einwirkung zu sein; von Chlorwasser, Brom und Jod wird er zersetzt.

Eine weingeistige Sublimatlösung bringt in einer weingeistigen Lösung des Sulfocarbaminsäure-Amyläthers einen weissen krystallinischen Niederschlag hervor: $C_6 H_{13} N S_2 O_2 + 4 Hg Cl$, der nicht in Wasser und kaum in Alkohol und Aether in der Kälte löslich ist.

Cyansäure-Amyläther $C_6 H_{11} N O_2$.

§. 424. Amylschwefelsaures Kali wird mit cyansaurem Kali destillirt. Er ist ein bei etwa 100° siedendes Liquidum, das mit Ammoniak Amylharnstoff,

$$C_6 H_{11} N O_2 + N H_3 = C_6 H_{14} N_2 O_2;$$

Amylharnstoff;

beim Erhitzen mit Kali Amylamin und kohlensaures Kali liefert.

$$C_6 H_{11} N O_2 + 2 K H O_2 = C_5 H_{13} N + C K_2 O_6.$$

Amylamin.

Cyansäuredämpfe in Amylalkohol geleitet werden rasch absorbirt und nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle von

Allophansäure-Amyläther $C_7 H_{14} N_2 O_6$ ab. Sie sind löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in Schuppen anschiessen, schmelzen in gelinder Wärme und sublimiren bei vorsichtigem Erhitzen; über 100° entwickeln sie Amylalkohol und hinterlassen Cyanursäure.

Sulfocyansäure-Amyläther $C_6 H_{11} N S_2$.

§. 425. Ein trocknes Gemenge von amylschwefelsaurem Kali und Sulfocyankalium wird destillirt. Es ist ein farbloses, bei 197° siedendes Liquidum, von penetrantem lauchartigem Geruch, das mit weisser leuchtender Flamme brennt und von kochender Salpetersäure in amylschweflige Säure verwandelt wird.

Ameisensäure-Amyläther $C_6 H_{12} O_4$.

§. 426. Man destillirt ameisensaures Natron mit Amylalkohol und Schwefelsäure. Angenehm nach Aepfeln riechende Flüssigkeit, die bei 114° siedet.

Essigsäure-Amyläther $C_7 H_{14} O_4$.

§. 427. Essigsaures Kali unterwirft man mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Amylalkohol der Destillation. Dieser Aether ist farblos, riecht aromatisch und siedet bei 133°; seine Dampfdichte ist 4,458; er ist leichter als Wasser und unlöslich darin. Wird durch die auf 100° erwärmte Flüssigkeit Chlor geleitet, so entsteht der Bichloressigsäure-Amyläther $C_7 H_{12} Cl_2 O_4$; ein angenehm riechendes Liquidum, das sich bei der Destillation zersetzt; im Sonnenlicht verwandelt Chlor dieses Product in kleine Krystallnadeln. (Das zur Parfümerie benutzte sogenannte Birnöl besteht aus einer Lösung dieses Aethers in Alkohol).

Propionsäure-Amyläther $C_8 H_{16} O_4$.

§. 428. Ein Gemenge gleicher Aequivalente amylschwefelsauren und propionsauren Kalis werden destillirt. Wasserhelle angenehm nach Ananas riechende Flüssigkeit, welche bei etwa 155° siedet.

§. 429. Buttersäure-Amyläther $C_9 H_{18} O_4$ siedet bei 176°.

Valeriansäure-Amyläther $C_{10} H_{20} O_4$.

§. 430. Er entsteht als Nebenproduct bei Bereitung des Valeraldehyds und der Valeriansäure aus Amylalkohol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, und ist eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die bei 196° ungefähr siedet und dessen Dampfdichte 6,17 ist. (Im Handel kömmt er unter dem Namen Aepfelöl vor).

Amylchlorür $C_5 H_{11} Cl$.

§. 431. Amylalkohol wird mit Salzsäure oder Phosphorchlorid destillirt. — Das Amylchlorür ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die sich in Wasser nicht löst, bei 102° siedet und dessen Dampfdichte 3,77 ist.

Die Dämpfe desselben über schmelzendes Kalihydrat geleitet zersetzen sich,

$$C_5H_{11}Cl + KHO_2 = \underset{\text{Amylen}}{C_5H_{10}} + KCl + 2HO;$$

mit weingeistigem Kali auf 100° erwärmt bildet sich Amyl-Aethyläther (§. 408); mit weingeistigem Kaliumsulfhydrat oder Schwefelkalium entstehen Amylsulfhydrat oder Schwefelamyl.

Chlor im Sonnenlicht verwandelt es in Octochloramylchlorür $C_5H_3Cl_9$; eine farblose, camphorartig riechende Flüssigkeit.

Amylbromür $C_5H_{11}Br$.

§. 432. Es bildet sich bei Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf Amylalkohol und ist ein farbloses, lauchartig riechendes Liquidum, das schwerer als Wasser ist und ohne Zersetzung siedet; es ist schwierig entzündbar.

Amyljodür $C_5H_{11}J$.

§. 433. Amylalkohol wird mit Jod und Phosphor destillirt. Es ist frisch bereitet ein farbloses Liquidum, das sich am Lichte färbt, schwach ätherisch riecht und bei 149° siedet; das spec. Gew. seines Dampfes ist 6,675; es entzündet sich nicht bei Berührung mit einem brennenden Körper, der Dampf brennt jedoch mit purpurfarbener Flamme. — Von Zink wird es langsam bei 180° zersetzt, Zinkamalgam wirkt schon bei 160° ein und es entstehen Jodzink, Amyl, Amylen und Amylwasserstoff; Kalium bewirkt eine ähnliche Zersetzung; von Zinn wird es erst zwischen 220° und 240° angegriffen.

Cyanamyl (Capronitril) $C_6H_{11}N$.

§. 434. Es wird durch Destillation des amylschwefelsauren Kalis mit Cyankalium, oder durch Einwirkung des Amylchlorürs oder Oxalsäure-Amyläthers auf Cyankalium erhalten. Es ist ein leicht bewegliches bei 146° siedendes Liquidum, dessen Dampfdichte 3,335 ist; in Wasser ist es wenig, in Alkohol leicht löslich. Mit kochender Kalilauge geht es unter Ammoniakentwickelung in Capronsäure über (§. 28). Kalium entwickelt ein Gas und liefert ein dem Cyanäthin (§. 322) ähnliches Alkaloïd.

Amylamine.

§. 435. Amylamin $C_5H_{13}N$. Es entsteht bei Zersetzung des Cyansäure-Amyläthers oder Amylharnstoffs mit kaustischem Kali (§. 424); bei Einwirkung des Ammoniaks auf Amyljodür; beim Erhitzen des amylschwefelsauren Kalks mit weingeistigem Ammoniak auf 250°,

$$\underset{\substack{\text{Amylschwefelsaurer}\\\text{Kalk.}}}{2(C_5H_{11}CaS_2O_8)} + 2NH_3 = \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Amylamin.}}}{2(C_5H_{13}N),S_2H_2O_8} + S_2Ca_2O_8.$$

Das Amylamin scheidet man aus der salzsauren Verbindung durch Destillation mit Kalk und rectificirt über Aetzkali.

Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, zugleich nach Ammoniak und Fuselöl riechend, die bei 95° siedet, mit leuchtender Flamme brennt und an der Luft Kohlensäure anzieht; in Wasser löst es ich in allen Verhältnissen. — Brom bildet damit bromwasserstoffsaures Amylamin und scheidet ölige Tropfen ab; die salzsaure Lösung entwickelt mit salpetrigsaurem Kali erwärmt Stickgas und Salpetrigsäure-Amyläther.

Chlorcyan in eine ätherische Amylaminlösung geleitet liefert salzsaures Amylamin und Amylcyanamid,

$$2\,(C_5H_{13}N) + CNCl = C_5H_{13}N, HCl + C_6H_{12}N_2 \left(= N \begin{cases} CN \\ C_5H_{11} \\ H \end{cases} \right)$$

Amylamin Chlorcyan Salzsaures Amylamin Amylcyanamid.

Die wässrige Lösung des Amylamins fällt: Magnesia weiss, Chrom grün, Eisenoxyd gelbbraun, Uran gelb, Nickel grün, Zink weiss, Mangan weiss, Quecksilberoxydul schwarz, Sublimat weiss, Blei, Wismuth, Cadmium, Zinn und Antimon ebenfalls weiss; die Niederschläge sind im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich. Thonerde wird weiss gefällt, Kupferoxyd blau, beide sind im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich; auch die in Silber- und Goldlösungen hervorgebrachten Niederschläge lösen sich in überschüssigem Amylamin; in Platinchlorid entsteht ein gelblicher, aus Blättern bestehender und in Wasser löslicher Niederschlag.

Salzsaures Amylamin $C_5H_{13}N, HCl$. Weisse Schuppen, in Wasser und Alkohol löslich; aber nicht zerfliesslich; aus der concentrirten Lösung fällt Platinchlorid eine goldgelbe, aus heissem Wasser in Blättchen sich ausscheidende Verbindung $C_5H_{13}N, HCl, PtCl_2$.

Bromwasserstoffsaures Amylamin ist ein zerfliessliches, in Alkohol leicht, in Aether wenig lösliches Salz.

Schwefelkohlenstoff und Amylamin geben eine krystallinische Verbindung, vielleicht $C_6H_{13}NS_4$.

§. 436. Diamylamin $C_{10}H_{23}N$. Amylamin mit Bromäthyl auf 100° erwärmt wird rasch in eine Krystallmasse aus bromwasserstoffsaurem Diamylamin bestehend verwandelt. Das Diamylamin ist ein leichtes Oel, aromatisch und dem Amylamin ähnlich riechend, wenig löslich in Wasser und bei 170° siedend. Die ätherische Lösung des Diamylamins mit Chlorcyan behandelt liefert salzsaures Diamylamin und Diamylcyanamid,

$$2\,(C_{10}H_{23}N) + CNCl = C_{10}H_{23}N, HCl + C_{11}H_{22}N_2.$$

Diamylamin Chlorcyan Salzsaures Dyamylamin Diamylcyanamid.

Salzsaures Amylamin $C_{10}H_{23}N, HCl$ ist fast unlöslich in kaltem Wasser. Platinchlorid scheidet ein Oel ab, das nach einiger Zeit erstarrt.

§. 437. Triamylamin $C_{15}H_{33}N$. Diamylamin wird mit Amylbromür erwärmt oder Tetraamylammoniumoxydhydrat destillirt. Es gleicht dem Diamylamin, siedet bei 257° und verwandelt sich mit Jodamyl in Tetraamylammoniumjodür.

Salzsaures Triamylamin $C_{15} H_{33} N, H Cl$ ist eine krystallinische Masse, deren Lösung mit Platinchlorid einen allmälig krystallinisch werdenden Niederschlag, $C_{15} H_{33} N, H Cl, Pt Cl_2$ giebt.

§. 438. Methyl-Aethyl-Amylamin. Es wird durch Destillation des Methyl-Diäthyl-Amylammoniumoxydhydrats erhalten und ist eine farblose, angenehm riechende ölige Flüssigkeit, die in Wasser wenig löslich ist und bei 135° siedet. In Säuren ist es langsam löslich.

Die Platinverbindung $C_8 H_{19} N, H Cl, Pt Cl_2$ scheidet sich aus concentrirten Flüssigkeiten in öligen Tropfen ab, die zu prächtigen Nadeln erstarren.

§. 439. Diäthyl-Amylamin $C_9 H_{21} N$. Triäthyl-Amylammoniumoxydhydrat wird destillirt.

Angenehm riechendes Oel, leichter als Wasser und wenig löslich darin; es siedet bei 154°. Mit Jodmethyl vereinigt es sich zu Methyl-Diäthyl-Amylammoniumjodür.

Das salzsaure, salpetersaure und oxalsaure Salz sind krystallisirbar und zerfliesslich.

Die Platinverbindung $C_9 H_{21} N, H Cl, Pt Cl_2$ bildet schöne gelbe, in Wasser lösliche Nadeln.

§. 440. Tetraamylammonium. Das Oxydhydrat $C_{20} H_{45} N O_2$ wird mit Silberoxyd aus dem Jodür abgeschieden; beim Verdunsten der Lösung wird es in wenig zerfliesslichen Krystallen erhalten, die noch Krystallwasser enthalten, worin die Krystalle beim Erhitzen schmelzen und dann das Hydrat als dicke, sehr zerfliessliche Masse hinterlassen; bei der Destillation wird es zersetzt in Triamylamin, Amylen und Wasser,

$$\underset{\text{Tetraamylammoniumoxydhydrat}}{C_{20} H_{45} N O_2} = \underset{\text{Triamylamin}}{C_{15} H_{33} N} + \underset{\text{Amylen.}}{C_5 H_{10}} + 2 H O.$$

Die Salze krystallisiren in der Regel leicht.

Tetraamylammoniumchlorür bildet zerfliessliche Blättchen, deren Lösung mit Platinchlorid einen gelben, allmälig sich in Nadeln verwandelnden Niederschlag, $C_{20} H_{44} N Cl, Pt Cl_2$, liefert.

Tetraamylammoniumjodür $C_{20} H_{44} N J$ entsteht beim anhaltenden Sieden des Triamylamins mit Amyljodür, oder zugleich mit den übrigen Amylaminen bei sehr langem Kochen einer concentrirten Ammoniaklösung mit überschüssigem Amyljodür; es krystallisirt in Blättchen, die in Wasser wenig löslich sind und durch Kali aus der wässrigen Lösung unzersetzt gefällt werden.

Salpetersaures, schwefelsaures und oxalsaures Tetraamylammoniumoxyd krystallisiren ebenfalls.

§. 441. Methyl-Diäthyl-Amylammonium. Jodmethyl wirkt energisch auf Diäthyl-Amylamin ein und beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einer aus dem Jodür des Methyl-Diäthyl-Amylammonium bestehenden Krystallmasse. Das mit Silberoxyd hieraus abgeschiedene

Oxydhydrat ist in Wasser löslich und zerlegt sich bei der Destillation in Methyl-Aethyl-Amylamin, Elayl und Wasser,

$$\underset{\text{Methyl-Diäthyl-Amylammonium-oxydhydrat}}{C_{10}H_{25}NO_2} = \underset{\text{Methyl-Aethyl-Amylamin}}{C_8H_{19}N} + \underset{\text{Elayl.}}{C_2H_4} + 2HO.$$

Das Chlorür, das salpetersaure und schwefelsaure Salz sind krystallisirbar.

Die Platinverbindung $C_{10}H_{24}NCl, PtCl_2$ ist ein schönes Salz.

Das Jodür ist leicht löslich in Wasser und wird durch Alkalien aus dieser Lösung in öligen Tropfen gefällt, die allmälig erstarren.

§. 442. Triäthyl-Amyl-Ammonium. Das Jodür wird durch mehrtägiges Erhitzen des Triäthylamins mit Amyljodür dargestellt und daraus mit Silberoxyd das Oxydhydrat abgeschieden. Beim Verdunsten der Lösung bleibt es als Syrup zurück, der bei der Destillation in Diäthyl-Amylamin, Elayl und Wasser zerfällt,

$$\underset{\text{Triäthyl-Amyl-ammonium-oxydhydrat}}{C_{11}H_{27}NO_2} = \underset{\text{Diäthyl-Amyl-amin}}{C_9H_{21}N} + \underset{\text{Elayl.}}{C_2H_4} + 2HO.$$

Das Chlorür krystallisirt in zerfliesslichen Blättchen, aus dessen sehr concentrirter Lösung Platinchlorid eine Verbindung $C_{11}H_{26}NCl, PtCl_2$ fällt, die aus heissem Wasser in gelben Nadeln anschiesst.

Das Jodür $C_{11}H_{26}NJ$ bildet schöne, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, aus welcher Lösung Alkalien es wieder in bald erstarrenden Oeltropfen fällen.

Das salpetersaure Salz bildet harte Krystalle; das schwefelsaure und oxalsaure trocknen zu gummiartigen Massen ein.

§. 443. Amylharnstoff $C_6H_{14}N_2O_2$ ($CH_3(C_5H_{11})N_2O_2$). Er entsteht bei Einwirkung des Ammoniaks auf Cyansäure-Amyläther.

Aethyl - Amylharnstoff $C_8H_{18}N_2O_2$ ($CH_2(C_2H_5)(C_5H_{11})N_2O_2$). Cyansäureäther wird mit Amylamin behandelt.

§. 444. Arsenmethylamylium. Das Jodür $(CH_3)_2(C_5H_{11})AsJ$ entsteht beim Erhitzen des Kakodyls mit Jodamyl auf 180⁰ zugleich mit Jodkakodyl (Vergl. §. 201) und krystallisirt in perlmutterglänzenden, grossen Tafeln; mit Silberoxyd und mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd können daraus das Oxydhydrat, das salpetersaure und das schwefelsaure Salz dargestellt werden.

§. 445. Zinnamyle. Jodamyl wirkt in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen auf eine gepulverte Legirung von Zinn und Natrium ein, wobei durch die frei werdende Wärme das überschüssig zugesetzte Jodamyl abdestillirt. Der Rückstand wird wiederholt mit Aether ausgezogen, die rothgefärbte ätherische Lösung mit etwas wasserfreiem Weingeist vermischt und dann der Aether abdestillirt. Es scheidet sich am Boden der Retorte eine dunkelrothe harzige Masse aus; die noch heiss abgegossene weingeistige Lösung setzt beim Erkalten eine schwachgelbe dicke Masse ab und die weingeistige Flüssigkeit bleibt farblos. Es sollen in diesen verschiedenen Materien folgende Verbindungen des Zinns mit Amyl sein:

$$C_5H_{11}Sn_2$$
$$C_5H_{11}Sn$$
$$(C_5H_{11})_2Sn_2$$
$$(C_5H_{11})_3Sn_2$$
$$(C_5H_{11})_4Sn_2$$

Sämmtliche Radicale sind fettartige schmierige Massen, in Wasser unlöslich, in Aether leicht löslich; in Weingeist sind sie um so weniger löslich, je mehr Zinn sie enthalten; sie besitzen keinen hervorstechenden Geruch. Sie rauchen nicht an der Luft, nehmen auch nicht Sauerstoff unter Entzündung auf; beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung an der Luft oxydiren sie sich rasch. Von rauchender Salpetersäure werden sie mit Heftigkeit oxydirt; mit Brom oder mit weingeistigen Lösungen von Brom oder Jod versetzt findet heftige Reaction statt. — Die Oxyde werden durch Ammoniak aus ihren Verbindungen abgeschieden, und die Lösungen derselben reagiren stark alkalisch.

Die Verbindungen haben wenig Neigung zu krystallisiren und sind eben so wenig wie die Radicale selbst flüchtig.

Caproylgruppe.

§. 446. In den Gliedern dieser Gruppe ist das Radical Caproyl $C_6 H_{11} O_2$ = Amyl-Formyl $C(C_5 H_{11}) O_2$ enthalten. Man kennt von denselben bis jetzt nur den Aceton, die Säure und das Anhydrid.

Capron $C_{11} H_{22} O_2 \left(\begin{matrix} C_6 H_{11} O_2 \\ C_5 H_{11} \end{matrix}\right)$.

§. 447. Capronsauren Baryt unterwirft man in kleinen Portionen der trocknen Destillation und rectificirt das Destillat mit eingesenktem Thermometer. — Das Capron ist ein farbloses Oel, von eigenthümlichem Geruch, leichter als Wasser und unlöslich darin, dagegen löslich in Alkohol und Aether; es siedet bei 165°. Von concentrirter Schwefelsäure wird es schon in der Kälte angegriffen unter Bildung einer Säure und einer indifferenten Flüssigkeit.

Beim Erhitzen des capronsauren Baryts entsteht wahrscheinlich auch Capronal $C_6 H_{12} O_2$.

Capronsäure $C_6 H_{12} O_4$.

§. 448. In Verbindung mit Glycerin findet sie sich in der Butter, in dem Cocusnussöl und im Limburger Käse. Sie entsteht bei Oxydation des Oenanthols oder der Oenanthylsäure, der Oelsäure und andrer fetter Körper mit Salpetersäure, des Caseins mit Braunstein und Schwefelsäure und beim Kochen des Cyanamyls mit Kali (§. 434).

Ueber Darstellung aus der Butter vergleiche Buttersäure. — Aus Cocusnussöl gewinnt man sie durch Verseifung desselben und Destillation der Seife mit verdünnter Schwefelsäure zugleich mit Caprylsäure; man verwandelt die Säuren in die Barytsalze und trennt diese durch Krystallisation — caprylsaurer Baryt ist der schwer löslichste — oder durch Ausziehen mit Weingeist, worin caprylsaurer Baryt fast unlöslich ist. — Cyanamyl wird mit weingeistigem Kali gekocht und der zur Trockne gebrachte Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure destillirt.

Die Capronsäure ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, zugleich nach Essig und Schweiss riechend, bei — 9° nicht fest werdend, bei 198° siedend; die Dampfdichte ist 4,26. Sie ist leichter als Wasser, löst sich in 96 Thl. desselben, in absolutem Alkohol aber in jedem Verhältniss. — Von concentrirter Schwefelsäure wird sie unter Wärmeentwickelung gelöst, durch Wasser wieder gefällt; beim Erhitzen der Lösung über 100° tritt Zersetzung ein. Kalte concentrirte Salpetersäure löst sie ohne Veränderung in geringer Menge.

Die capronsauren Salze besitzen den Geruch der Säure.

Capronsaures Ammoniak. Krystallinische Verbindung, beim Einleiten von Ammoniakgas in Capronsäure sich bildend.

Capronsaures Kali $C_6 H_{11} K O_4$. Bei freiwilliger Verdunstung der Lösung entsteht eine durchsichtige Gallert, die beim Erwärmen undurchsichtig wird. — Der galvanische Strom entwickelt aus der Lösung dieses Salzes Wasserstoff, Kohlensäure, ein andres riechendes Gas und scheidet ein Oel ab, das aus Amyl (§. 406) und Capronsäure besteht.

Capronsaures Natron $C_6 H_{11} Na O_4$. Die Lösung gesteht beim Verdunsten zu einer weissen Masse.

Capronsaurer Baryt $C_6 H_{11} Ba O_4$. In langen Nadeln (bei 30°) oder in Blättchen (bei 18°) krystallisirend; das Salz löst sich in 12,5 Thl. kaltem Wasser, schmilzt bei gelindem Erhitzen und entwickelt Capron und Capronal.

Capronsaurer Strontian $C_6 H_{11} Sr O_4$. Durchsichtige Blättchen, in 11 Thl. kaltem Wasser löslich, beim Erhitzen schmelzend.

Capronsaurer Kalk. Glänzende, in 50 Thl. kaltem Wasser lösliche Blättchen.

Capronsaure Magnesia $C_6 H_{11} Mg O_4 + aq$. Büschelförmig gruppirte Nadeln.

Capronsaures Silberoxyd $C_6 H_{11} Ag O_4$. Weisser Niederschlag, aus heissem Wasser in grossen Blättern anschiessend.

§. 449. Capronsäure-Methyläther $C_7 H_{14} O_4$. Zu einer Lösung der Capronsäure in Holzgeist wird concentrirte Schwefelsäure gefügt und gelinde erwärmt. — Bei 150° siedendes Liquidum, welches leichter als Wasser ist; das spec. Gew. des Dampfes ist 4,623.

Capronsäure-Aethyläther $C_8 H_{16} O_4$. Capronsaures Baryt wird mit Alkohol und Schwefelsäure destillirt. Dem Buttersäureäther ähnlich riechende Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist, bei 162° siedet und dessen Dampfdichte 4,965 ist.

Capronsäure-Amyläther $C_{11} H_{22} O_4$. Er wird als Nebenproduct beim Kochen des Cyanamyls mit Kali gewonnen. — Farbloses Oel, bei 211° siedend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

§. 450. Vaccinsäure. Aus der Butter erhält man zuweilen statt des capronsauren und buttersauren Baryts vaccinsauren Baryt, der in Drusen, aus kleinen Säulen bestehend, anschiesst; die frischen Krystalle lassen sich unverändert aus Wasser umkrystallisiren, sind sie schon an der Luft verwittert, so krystallisiren aus ihrer Lösung capronsaurer und buttersaurer Baryt. Wahrscheinlich ist der vaccinsaure Baryt ein Doppelsalz von capronsaurem und buttersaurem Baryt. (Vergl. Butteressigsäure.)

Capronsäureanhydrid $C_{12}H_{22}O_6$.

§. 451. Es wird aus einem capronsauren Salze und Phosphoroxychlorid dargestellt und ist ein neutrales, nach Cocusnussöl riechendes Liquidum, das leichter als Wasser ist, in Berührung damit rasch sauer wird und beim Erhitzen an der Luft aromatische Dämpfe ausstösst und etwas Kohle hinterlässt.

Hexylgruppe.

§. 452. In dieser Gruppe, welche das Radical Hexyl C_6H_{13} enthält, sind nur einige Glieder bekannt.

Hexylen C_6H_{12}.

§. 453. Bei Destillation der Hydroleïn- und Metoleïnsäure (siehe Oelsäure), so wie wahrscheinlich bei Destillation aller Fette tritt dieser Kohlenwasserstoff auf. Er ist farblos, leichter als Wasser, riecht widrig und durchdringend, ist leicht brennbar, unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether; er siedet bei 55⁰ und seine Dampfdichte ist 2,875. — Mit Chlor geht er eine flüssige Verbindung ein.

Hexyl (Caproyl) $C_{12}H_{26}$ $\left[\begin{matrix} C_6H_{13} \\ C_6H_{13} \end{matrix}\right\}\Big]$.

§. 454. Eine Lösung des oenanthylsauren Kalis zersetzt man durch den galvanischen Strom. Das ölige Product wird mit weingeistigem Kali gekocht, welches die Oenanthylsäure bindet, während das Hexyl sich mit den Weingeistdämpfen verflüchtigt und aus dem Destillat mit Wasser gefällt wird. Es ist ein aromatisch riechendes, farbloses Oel, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und bei 202⁰ siedend. Von Schwefelsäure oder Salpetersäure wird es nicht angegriffen, beim Kochen mit einer Mischung beider Säuren scheint Capronsäure zu entstehen. — Brom ist fast ohne Einwirkung darauf, Chlor entwickelt Salzsäure und bildet eine dicke, bei der Destillation sich zersetzende Masse.

Hexylalkohol (Capronalkohol) $C_6H_{14}O_2$.

§. 455. In dem Fuselöl aus Weintrestern findet er sich mit den homologen Alkoholen. Er ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Liquidum, das zwischen 148⁰ und 154⁰ siedet und dessen Dampfdichte 3,53 ist. — Von schmelzendem Kalihydrat wird der Hexylalkoho in Capronsäure verwandelt; mit Schwefelsäure bildet er die Hexylschwefelsäure, deren Kalisalz in Blättchen krystallisirt.

Oenanthylgruppe.

§. 456. Das Radical Oenanthyl $C_7 H_{13} O_2$ ist Formyl-Hexyl $C (C_6 H_{13}) O_2$; die hauptsächlichsten Verbindungen desselben sind der Oenanthaldehyd, die Oenanthylsäure, das Oenanthylsäureanhydrid und das Oenanthylamid.

Oenanthaldehyd (Oenanthol) $C_7 H_{14} O_2$.

§. 457. Dieser Aldehyd tritt bei der trocknen Destillation des Ricinusöls zugleich mit Oenanthylsäure, Acroleïn und andern Producten auf. Zur Reindarstellung wird das Destillat mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron geschüttelt, die aus schwefligsaurem Oenanthol-Natrium bestehende Krystallmasse abgepresst, aus warmem Wasser umkrystallisirt und das Salz endlich mit einer Lösung von kohlensaurem Natron destillirt. — Der Oenanthaldehyd ist ein farbloses eigenthümlich riechendes Liquidum, das in Wasser nicht, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich ist, in starker Kälte krystallisirt, bei 156⁰ siedet und dessen Dampfdichte 4,1 ist. — An der Luft nimmt dieser Aldehyd Sauerstoff auf und geht in Oenanthylsäure über; auch das Silberoxyd reducirt er und von verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure wird er zu Oenanthylsäure oxydirt; mit concentrirter Salpetersäure bilden sich ausser Oenanthylsäure noch Capronsäure, Oxalsäure und ein Oel (Nitracrol). — Schmelzendes Kalihydrat verwandelt ihn unter Wasserstoffentwickelung in Oenanthylsäure; mit einer weingeistigen Kalilösung vermischt erhitzt er sich bis zum Sieden und es entsteht oenanthylsaures Kali und ein indifferentes, farbloses Oel, das keinen constanten Siedepunkt besitzt. — Trocknes Ammoniakgas wird von dem Oenanthaldehyd absorbirt, es scheiden sich erst Krystalle ab, später wird die Masse dickflüssig und zersetzt sich in Berührung mit Wasser. Mit den sauren, schwefligsauren Alkalien bildet er krystallisirende Verbindungen. Sättigt man die Lösung des Oenanthaldehyds in Weingeist mit Salzsäuregas, so soll Oenanthylsäure-Aethyläther entstehen. Der Oenanthaldehyd geht in eine isomerische Verbindung über, wenn man ihn mit Salpetersäure gemischt einige Zeit bei 0^0 stehen lässt. Dieses Metoenanthol bildet bei 5^0—6^0 schmelzende, geruchlose Krystalle, die aus heissem Weingeist beim Erkaltem wieder anschiessen, bei 230^0 sieden und von Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert werden.

Chlor verwandelt den Oenanthaldehyd in Trichloroenanthol $C_7 H_{11} Cl_3 O_2$, ein angenehm riechendes Oel, das sich bei der Destillation zersetzt.

§. 458. Schwefligsaures Oenanthol-Ammonium $C_7 H_{13} (NH_4) S_2 O_6$. Oenanthaldehyd wird mit Ammoniakgas gesättigt, dann in Weingeist gelöst und schweflige Säure in die Lösung geleitet; es scheidet sich ein krystallinisches Pulver aus. Oder man schüttelt Oenanthol mit saurem schwefligsaurem Ammoniak. Die Verbindung besteht aus kleinen glänzenden, in Wasser und Alkohol wenig löslichen Prismen;

beim Kochen mit Wasser entweicht Oenanthol und auch beim Abdampfen der weingeistigen Lösung tritt Zersetzung ein.

Schwefligsaures Oenanthol-Natrium $C_7H_{13}NaS_2O_6+4$ aq. Oenanthol wird mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natron geschüttelt und die Krystallmasse aus warmem Wasser oder kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Glänzende Blätter, fettig anzufühlen und etwas nach Oenanthol riechend. In Wasser und heissem Alkohol sind sie leicht löslich, beim Kochen der wässrigen Lösung, besonders wenn noch Alkalien oder Säuren zugefügt werden, tritt Zersetzung ein; in der Kälte wirken Säuren kaum ein. Chlor und Brom zerlegen die Verbindung schon in der Kälte, Jod erst in der Wärme.

Oenanthylsäure $C_7 H_{14} O_4$.

§. 459. Oenanthaldehyd oder Ricinusöl werden mit Salpetersäure behandelt; auch bei Oxydation der Oelsäure, des Wachses und anderer Fette mit derselben Säure bildet sich Oenanthylsäure. Sie ist ein farbloses, aromatisch riechendes Oel, das sich kaum in Wasser, dagegen in Salpetersäure, Alkohol und Aether löst; sie siedet bei 212°, wobei jedoch ein Theil zersetzt wird; bei —17° wird sie nicht fest.

Oenanthylsaures Kali. Bleibt beim Verdunsten der Lösung als dicke durchscheinende Masse.

Oenanthylsaurer Baryt $C_7 H_{13} Ba O_4$. In Wasser und Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Tafeln.

Oenanthylsaures Kupferoxyd. Grüne Nadeln, in Alkohol leicht, in Wasser wenig löslich.

Oenanthylsaures Silberoxyd $C_7 H_{13} Ag O_4$. Flockiger Niederschlag.

§. 460. Oenanthylsäure-Aethyläther $C_9 H_{18} O_4$. Salzsäuregas wird durch die Lösung der Oenanthylsäure in absolutem Alkohol geleitet und nach der Neutralisation mit kohlensaurem Kali destillirt. Farbloses, sehr angenehm riechendes Liquidum, das in starker Kälte krystallisirt und bei der Destillation durch die Luft etwas verändert wird.

Oenanthylsäureanhydrid $C_{14} H_{26} O_6$.

§. 461. Phosphoroxychlorid lässt man auf oenanthylsaures Kali einwirken. — Oelige Flüssigkeit, in der Kälte nach ranziger Butter, beim Erwärmen aromatisch riechend. Concentrirtes Ammoniak verwandelt es in Oenanthylamid.

Oenanthylamid $C_7 H_{15} N O_2$.

§. 462. Aus siedendem Wasser krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 95° schmelzen und in höherer Temperatur sich unzersetzt verflüchtigen.

Caprylgruppe.

§. 463. In den Gliedern dieser Gruppe kommt das Radical Capryl $C_8 H_{15} O_2$ vor. Man kennt bis jetzt den Caprylaldehyd, $C_8H_{16}O_2$, das Caprylon, $C_{15} H_{30} O_2$, die Caprylsäure, $C_8 H_{16} O_4$, und das Caprylsäureanhydrid, $C_{16} H_{30} O_6$.

Caprylaldehyd $C_8 H_{16} O_2$.

§. 464. Dieser Aldehyd entsteht bei Destillation der Ricinusölsäure mit Kalihydrat,

$$\underset{\text{Ricinusölsäure}}{C_{18} H_{34} O_6} + 2 K H O_2 = \underset{\text{Sebacylsaures Kali}}{C_{10} H_{16} K_2 O_8} + \underset{\text{Caprylaldehyd.}}{C_8 H_{16} O_2} + 4 H.$$

Ricinusöl wird verseift, die Seife mit der Hälfte ihres Gewichts Kalihydrat erhitzt und aus dem Destillat entweder durch fractionirte Destillation der Caprylaldehyd, welcher bei 178° siedet, abgeschieden, oder dasselbe mit saurem schwefligsaurem Kali geschüttelt und das nach einiger Zeit abgeschiedene schwefligsaure Caprylaldehyd-Kalium abgepresst, mit kaltem Weingeist gewaschen und nach dem Trocknen mit heisser Sodalösung zersetzt. — Statt das Ricinusöl erst zu verseifen kann es auch sogleich mit Kalihydrat der Destillation unterworfen werden.

Er ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, leichter als Wasser und angenehm aromatisch riechend; in Wasser ist er unlöslich, in Alkohol, Aether und Essigsäure löslich, auf Papier bringt er einen Fettflecken hervor; er siedet bei 178°, die Dampfdichte ist 4,5. — An der Luft färbt er sich gelb und wird sauer. Mit Schwefelsäure verwandelt er sich in Caprylschwefelsäure oder in einen Kohlenwasserstoff, Caprylen $C_8 H_{16}$; von geschmolzenem Chlorzink wird er in verschiedene Kohlenwasserstoffe verwandelt, unter welchen in vorherrschender Menge das Caprylen ist. — Mit Chlorcalcium verbindet er sich zu einer krystallisirbaren Verbindung, die durch Wasser zersetzt wird. — Kalium und Natrium entwickeln Wasserstoff und treten an die Stelle desselben. — Von verdünnter Salpetersäure wird er in eine flüchtige Säure übergeführt, mit concentrirter Salpetersäure liefert er Pimilinsäure, Lipinsäure, Bernsteinsäure und Buttersäure. Bei einer Temperatur über 250° wird er von Natronkalk unter Wasserstoffentwickelung in eine Säure (Caprylsäure?) verwandelt. Mit den zweifach schwefligsauren Alkalien geht er krystallisirbare Verbindungen ein.

Der Caprylaldehyd ist von den meisten Chemikern für Caprylalkohol $C_8 H_{18} O_2$ gehalten, da er bei mehreren Metamorphosen sich den Alkoholen ähnlich verhält.

§. 465. Schwefligsaures Caprylaldehyd-Kalium $C_8 H_{15} K S_2 O_6 + 3$ aq. Kleine Schuppen, die in kaltem Weingeist unlöslich sind und beim Lösen in heissem Wasser Caprylaldehyd abscheiden. Beim Aufbewahren entwickeln sie fortwährend schweflige Säure in geringer Menge.

§. 466. Die folgenden Verbindungen des Caprylaldehyds scheinen für die Ansicht zu sprechen, dass er Caprylalkohol ist und zum bessern Verständniss soll in diesem §. der Name Caprylalkohol beibehalten werden.

Caprylschwefelsäure $C_8 H_{18} S_2 O_8$ ($C_8 H_{16} S_2 O_8$?). Sie entsteht aus Caprylalkohol und Schwefelsäure und ist eine farblose, syrupdicke, in Wasser und Weingeist lösliche Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen schwärzt und beim Kochen der Lösung Caprylalkohol entwickelt.

Caprylschwefelsaures Kali $C_8 H_{17} K S_2 O_8 + aq.$ Es ist weiss, perlmutterglänzend, an der Luft unveränderlich, in Wasser und Weingeist leicht löslich.

Caprylschwefelsaurer Baryt $C_8 H_{17} Ba S_2 O_8 + 3\ aq.\ (2\ aq.)$. Er ist weiss, von perlmutterartigem glänzenden Ansehn, in Wasser und Weingeist leicht löslich; bei 100° und beim längeren Verweilen im leeren Raume zersetzt er sich.

Essigsäure-Capryläther $C_{10} H_{20} O_4$. Angenehm riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und bei 190° siedend. Man erhält sie aus Caprylalkohol und Weingeist beim Einleiten von Salzsäure oder aus Caprylalkohol, essigsaurem Natron und Schwefelsäure.

Caprylchlorür $C_8 H_{17} Cl$. Es wird aus Caprylalkohol und Salzsäure oder Phosphorsuperchlorid erhalten und ist eine in Wasser nicht, in Alkohol wenig lösliche, nach Orangen riechende Flüssigkeit, die bei 175° siedet.

Caprylbromür und Capryljodür, aus Caprylalkohol bei Digestion mit Phosphor und Brom oder Jod sich bildend, sind nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Bei Einwirkung des Natriums auf Caprylchlorür sollen Capryl $\left.\begin{matrix}C_8 H_{17}\\ C_8 H_{17}\end{matrix}\right\}$ und Caprylen $C_8 H_{16}$, oder eine Mischung von Caprylwasserstoff $\left.\begin{matrix}C_8 H_{17}\\ H\end{matrix}\right\}$ und Caprylen $C_8 H_{16}$ sich bilden.

Caprylamin $C_8 H_{19} N$ entsteht beim Erhitzen des Capryljodürs mit weingeistigem Ammoniak; es scheidet sich jodwasserstoffsaures Caprylamin $C_8 H_{19} N, H J$ in grossen Tafeln ab, aus welchen Kali das Caprylamin als klare, farblose, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit abscheidet, die leichter als Wasser ist und bei 172° bis 175° siedet. — Das salzsaure Salz $C_8 H_{19} N, H Cl$ bildet grosse zerfliessliche Blätter, in denen Platinchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag $C_8 H_{19} N, H Cl, Pt Cl_2$ hervorbringt; aus heissem Wasser scheidet sich diese Verbindung in goldgelben Schuppen ab. Das schwefelsaure $(C_8 H_{19} N)_2, S_2 H_2 O_8$ und salpetersaure Salz sind krystallisirbar und in Wasser leicht löslich.

Jodäthyl giebt mit Caprylamin jodwasserstoffsaures Aethylcaprylamin $N\left\{\begin{matrix}C_8 H_{17}\\ C_2 H_5\\ H\end{matrix}\right., H J.$

Caprylon $C_{15} H_{30} O_2 \left(\left.\begin{matrix}C_8 H_{15} O_2\\ C_7 H_{15}\end{matrix}\right\}\right)$.

§. 467. Caprylsaures Baryt wird mit Kalkhydrat destillirt. Es ist eine dem chinesischen Wachse ähnliche krystallinische Masse, ohne Geschmack und von schwachem Geruch; leichter als Wasser und unlöslich darin, sehr löslich in Alkohol, Aether und Oelen; bei 40° schmilzt es, erstarrt wieder bei 38° und siedet bei 178°. — Von Kali wird das Caprylon nicht angegriffen, auch nicht von Salpetersäure in der Kälte; beim Kochen mit letzterer bildet sich eine Nitrosäure.

Caprylsäure $C_8H_{16}O_4$.

§. 468. Sie findet sich in der Butter, im Cocusnussöl und in andern Fetten und kann durch Einwirkung der Salpetersäure aus vielen derselben dargestellt werden; auch im Käse ist sie enthalten.

Die in wenig Wasser unlöslichen Barytsalze der flüchtigen Säuren aus der Butter (vergl. Buttersäure), werden in einer grösseren Menge Wasser in der Siedhitze gelöst; beim Erkalten krystallisirt zuerst caprinsaurer Baryt, während in der Mutterlauge der caprylsaure Baryt bleibt. Mit verdünnter Schwefelsäure scheidet man aus diesem die Caprylsäure ab.

Sie ist eine dickölige Flüssigkeit, nach Schweiss riechend, schon bei +10° krystallisirend und bei 14°—15° wieder schmelzend; ihr Siedepunkt liegt bei 236°, ihre Dampfdichte ist 5,31; 400 Thl. kochendes Wasser lösen 1 Thl. der Säure, von Alkohol und Aether wird sie in allen Verhältnissen aufgenommen.

Von den Salzen sind nur die mit alkalischer Basis leicht löslich in Wasser.

Das Kalisalz und Natronsalz krystallisiren nicht.

Das Barytsalz $C_8H_{15}BaO_4$ scheidet sich aus einer heissen Lösung in glänzenden Blättchen oder farblosen Körnern ab; 100 Thl. Wasser lösen bei 10° $^3/_4$ Thl., bei 100° 2 Thl. des Salzes, in Alkohol und Aether ist es unlöslich.

Das Bleisalz $C_8H_{15}PbO_4$ ist ein weisser, unter 100° schmelzender und in Wasser wenig löslicher Niederschlag.

Das Silbersalz $C_8H_{15}AgO_4$ ist ebenfalls ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

§. 469. Caprylsäure-Methyläther $C_9H_{18}O_4$. Oelige Flüssigkeit von aromatischem Geruch; die Dampfdichte ist 5,45.

Caprylsäure-Aethyläther $C_{10}H_{20}O_4$. Caprylsäure wird in Alkohol gelöst und concentrirte Schwefelsäure zugefügt, worauf der Aether sich abscheidet. — Farbloses, nach Ananas riechendes Liquidum, das bei 214° siedet und dessen Dampfdichte 6,10 ist.

Caprylsäureanhydrid $C_{16}H_{30}O_6$.

§. 470. Caprylsaurer Baryt wird mit Phosphoroxychlorid behandelt und mit wasserfreiem Aether das Anhydrid ausgezogen. — Sehr bewegliches Oel, leichter als Wasser und widerlich riechend; die Dämpfe riechen angenehmer, reizen aber zum Husten; in einer Mischung von Eis und Kochsalz wird es fest, schmilzt wieder einige Grad unter 0 und siedet bei 280° unter theilweiser Zersetzung. Mit Wasser kann das Caprylsäureanhydrid gekocht werden ohne in Säure überzugehen, an feuchter Luft oder in Berührung mit Alkalien tritt jedoch diese Verwandlung ein.

Caprylen C_8H_{16}.

§. 471. Es steht zu dem noch unbekannten Caprylalkohol in demselben Verhältniss wie das Elayl zum Weingeist.

Caprylaldehyd wird mit Schwefelsäure oder Chlorzink behandelt, oder Oenanthylsäure, Caprylsäure, Palmitinsäure u. s. w. werden mit

überschüssigem Natronkalk destillirt. — Es ist eine farblose, das Licht stark brechende, ziemlich stark riechende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, deren Siedepunkt 125⁰ und deren Dampfdichte 3,86 ist. — Mit Brom bildet es eine schwere Flüssigkeit $C_8H_{16}Br_2$.

Pelargylgruppe.

§. 472. In den Verbindungen dieser Gruppe ist das Radical Pelargyl $C_9H_{17}O_2$ enthalten. — Man kennt bis jetzt das Pelargon $C_{17}H_{34}O_2$, die Pelargonsäure $C_8H_{18}O_4$, das Pelargonsäureanhydrid $C_{18}H_{34}O_6$ und das Pelargylchlorür $C_9H_{17}ClO_2$.

Pelargon $C_{17}H_{34}O_2 \left(\begin{matrix} C_9H_{17}O_2 \\ C_8H_{17} \end{matrix}\right)$.

§. 473. Es entsteht bei der Destillation des pelargonsauren Baryts und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Aether grosse Blätter, welche mit rauchender Salpetersäure eine Nitrosäure bilden.

Pelargonsäure $C_9H_{18}O_4$.

§. 474. Sie findet sich in den Geraniumblättern (Pelargonium roseum) und entsteht durch Oxydation vieler Fette mit Salpetersäure. — Rutylaldehyd (Rautenöl) wird mit verdünnter Salpetersäure gekocht, bis keine rothe Dämpfe mehr bemerkbar sind, das ölige Produkt mit Kalilauge behandelt, aus der kalischen Lösung mit Schwefelsäure die noch unreine Pelargonsäure abgeschieden, die man der Destillation unterwirft, in das Barytsalz überführt und aus diesem endlich die reine Pelargonsäure mit verdünnter Schwefelsäure abscheidet.

Die Pelargonsäure ist ein farbloses Oel, von schwachem, der Buttersäure ähnlichem Geruch, in der Kälte zu einer krystallinischen Masse erstarrend, bei 260⁰ ohne Zersetzung destillirend; in Wasser ist sie nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Pelargonsaures Ammoniak. Die Pelargonsäure bildet mit Ammoniak eine gelatinöse durchscheinende Masse, die sich in vielem heissen Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit löst, und beim Erkalten wieder zu einem Kleister erstarrt; in Alkohol löst es sich leicht.

Pelargonsaures Kali und Natron sind krystallisirbar.

Pelargonsaurer Baryt $C_8H_{17}BaO_4$. Dem Cholesterin ähnliche Blättchen, die in Wasser und Alkohol wenig löslich sind und bei trockner Destillation Pelargon liefern.

Pelargonsaurer Strontian krystallisirt in Blättern.

Pelargonsaures Kupferoxyd $C_9H_{17}CuO_4 + 2$ aq. Grünblauer Niederschlag, der aus heissem Alkohol beim Erkalten in krystallinischen Körnern anschiesst.

Pelargonsaures Silberoxyd $C_9H_{17}AgO_4$. Weisser, käsiger Niederschlag.

§. 475. Pelargonsäure-Aethyläther $C_{11}H_{22}O_4$. Salzsäuregas wird in eine weingeistige Lösung der Pelargonsäure geleitet, oder Alkohol mit Pelargylchlorür zusammengebracht. — Farblose, zwischen 216° und 218° siedende Flüssigkeit.

§. 476. Stickoxyd-Pelargonsäure $C_9H_{18}O_4$, $2NO_2$. Man kocht Rautenöl etwa 4 Stunden mit Salpetersäure und behandelt das aufschwimmende Oel mit Kalilauge, wodurch eine emulsionartige Masse gebildet wird, in welcher das Kalisalz dieser Säure in kleinen Krystallen schwimmt; auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine grössere Menge derselben aus. Aus der Lösung dieses Kalisalzes wird mit einer Säure die Stickoxyd-Pelargonsäure gefällt. — Sie ist ein gelblich gefärbtes Oel, schwerer als Wasser und von schwachem Geruch; beim Erhitzen entwickelt sie plötzlich Stickoxydgas. — Die Salze sind wenig löslich in kaltem Wasser.

Das Ammoniaksalz bildet glänzende Blättchen.

Das Kalisalz besteht aus glänzenden, schön gelben Tafeln, die in Wasser und Alkohol in der Kälte kaum, in der Wärme leicht löslich sind; beim Erhitzen verpuffen sie.

Das Natronsalz gleicht dem Kalisalz.

Das Barytsalz $C_9H_{17}BaO_4$, $2NO_2$ ist ein leichtes, gelbes Pulver.

Das Silbersalz $C_9H_{17}AgO_4$, $2NO_2$ gleicht dem vorigen Salz.

Pelargonsäureanhydrid $C_{18}H_{34}O_6$.

§. 477. Man stellt es aus pelargonsaurem Baryt und Phosphoroxychlorid dar. — Es ist ein farbloses Oel, leichter als Wasser, in der Kälte schwach nach ranziger Butter, mit Wasser gekocht angenehm weinartig riechend; bei 0° krystallisirt es in feinen Nadeln und die Krystalle schmelzen wieder bei +5°. Von Wasser und Alkalien wird es langsam in Pelargonsäure verwandelt.

Pelargylchlorür $C_9H_{17}ClO_2$.

§. 478. Bei Behandlung der Pelargonsäure mit Phosphorchlorid entwickeln sich Salzsäuredämpfe und bei der Destillation gehen Phosphoroxychlorid und Pelargylchlorür über, die durch Rectificationen getrennt werden.

Das Pelargylchlorür ist eine Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, reizend riecht und an der Luft raucht; es siedet bei 220° und bildet mit Alkohol Pelargonsäureäther.

§. 479. In den Weinen kommt eine eigenthümliche Aetherart vor, der sogenannte Oenanthsäureäther, welchem sie ihren eigenthümlichen Geruch verdanken. Dieser Aether scheint Pelargonsäureäther zu sein.

Die Oenanthsäure wird aus dem Aether durch Behandlung mit Kali dargestellt. Bei 13°,2 ist sie farblos und butterartig, in höherer Temperatur bildet sie ein farbloses Oel, ohne Geruch und Geschmack, das sich in Alkohol, Aether und den Alkalien leicht löst. Bei der Destillation soll sie sich in Wasser und Oenanthsäureanhydrid ($C_7H_{13}O_2$?) zerlegen; letzteres soll zwischen 260° und 295° sieden und bei 31° erstarren.

Oenanthsaures Kali besteht aus feinen Nadeln.

Oenanthsaures Natron scheidet sich aus der heissen weingeistigen Lösung beim Erkalten als gelatinöse Masse ab.

Oenanthsaurer Baryt hat die Zusammensetzung des pelargonsauren Baryts.

Oenanthsaures Kupferoxyd, Bleioxyd und **Silberoxyd** sind Niederschläge.

Oenanthsäureäther $C_{11} H_{22} O_4$. Er geht bei der Destillation grosser Mengen Wein zuletzt über und wird auch durch Destillation der Weinhefe mit Wasser gewonnen. Der Oenanthsäureäther ist ein leicht flüssiges, stark nach Wein riechendes Liquidum, von unangenehmem Geschmack, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich. Der Siedepunkt liegt bei 224°, die Dampfdichte ist 7,04.

Chlor entwickelt aus dem Aether viel Salzsäure und es entsteht eine angenehm riechende, syrupdicke Flüssigkeit, die sich bei der Destillation zersetzt.

Nonylen $C_9 H_{18}$.

§. 480. Dieser Kohlenwasserstoff entsteht bei der Destillation der Hydroleïn- und Metoleïnsäure (zugleich mit dem Hexylen §. 453). Er ist ein farbloses, in Wasser unlösliches, in Weingeist und Aether lösliches Liquidum, von penetrantem Geruch und leichter als Wasser; er siedet bei 110° (?) und die Dampfdichte ist 4,48—4,07.

Mit Chlor vereinigt er sich schon in der Kälte zu einem nach Anis riechendem Oel, $C_9 H_{18} Cl_2$.

Rutylgruppe.

§. 481. Die Verbindungen dieser Gruppe enthalten das Radical Rutyl $C_{10} H_{19} O_2$. — Der **Aldehyd** $C_{10} H_{20} O_2$, die **Säure** $C_{10} H_{20} O_4$ und das **Amid** $C_{10} H_{21} N O_2$ sind die einzigen bis jetzt bekannten Glieder.

Rutylaldehyd (Caprinaldehyd) $C_{10} H_{20} O_2$.

§. 482. Der Hauptbestandtheil des Rautenöls (Ruta graveolens) ist dieser Aldehyd, woraus man ihn durch Schütteln mit sauren schwefligsauren Alkalien und aus dem gebildeten krystallinischen schwefligsauren Rutylaldehyd-Alkali mit einer Säure abscheidet. — Bei gewöhnlicher Temperatur ist er flüssig, bei —1° bis —2° krystallisirt er in glänzenden Blättchen; er riecht nach der Raute, siedet bei 228°—230° und seine Dampfdichte ist 5,83. — Mit Ammoniak geht er eine bei 0° sich schon zersetzende krystallinische Verbindung ein; mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet er krystallisirbare Verbindungen; ammoniakalische Silberlösung wird von ihm in der Siedhitze reducirt. Von Salpetersäure

wird der Rutylaldehyd je nach der Concentration derselben zu Rutylsäure, Pelargonsäure und homologe Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt und in Stickoxyd-Pelargonsäure verwandelt; Salzsäure und Schwefelsäure färben ihn braun, welche Farbe auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet; mit Schwefelsäure entsteht keine gepaarte Säure. Beim Erhitzen mit Chlorzink treten Kohlenwasserstoffe auf. Chlor wird unter Freiwerden von Wärme und Entwickelung von Salzsäure absorbirt.

Wird der Caprinaldehyd in Alkohol gelöst und durch die Lösung Salzsäuregas geleitet, so fällt auf Zusatz von Wasser ein angenehm nach Früchten riechendes Oel, das bei 230°—235° siedet und in niedriger Temperatur erstarrt; die Krystalle schmelzen bei + 13° wieder; die Zusammensetzung ist dieselbe, wie die des Caprinaldehyds. Mit Schwefelsäure bildet es eine gepaarte Schwefelsäure.

§. 483. Schwefligsaures Rutylaldehyd-Ammonium $C_{10}H_{19}(NH_4)S_2O_6 + 4$ aq. In eine weingeistige Lösung des Aldehyds wird erst Ammoniak, dann schweflige Säure geleitet, oder die aus Rautenöl beim Schütteln mit saurem schwefligsaurem Ammoniak gebildete Masse aus heissem Weingeist umkrystallisirt. — Glänzende Blättchen, in kaltem Wasser löslich und sich leicht in der Lösung zersetzend; Säuren zersetzen die Verbindung sogleich.

Schwefligsaures Rutylaldehyd-Kalium scheidet sich erst nach einigen Stunden aus einem Gemisch von saurem schwefligsaurem Kali und Rautenöl als krystallinische Masse ab; aus heissem Alkohol krystallisirt sie in Blättchen.

Schwefligsaures Rutylaldehyd-Natrium. Es scheidet sich aus heissem Weingeist zuerst in Form einer gelatinösen Masse ab, die sich nach einiger Zeit in concentrisch gruppirte Blättchen verwandelt.

Rutylsäure (Caprinsäure) $C_{10}H_{20}O_4$.

§. 484. Sie bildet sich aus dem Rutylaldehyd und aus Fetten bei Oxydation mit Salpetersäure, sie findet sich in der Butter, dem Cocusnussöl, einigen Fuselölen (z. B. in dem schottischen). — Darstellung aus der Butter vergl. Caprinsäure. Aus dem Fuselöl erhält man sie durch anhaltendes Kochen des am wenigsten flüchtigen Theils desselben mit Kali und Zerlegung des gebildeten Kalisalzes mit einer Säure; durch Darstellung des Barytsalzes, Reinigung desselben durch Krystallisation und Zersetzung mit Schwefelsäure erhält man sie vollkommen rein.

Sie ist eine farblose krystallinische Masse, von schwachem Bocksgeruch, schmilzt bei 27,°2 und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Von heissem Wasser wird sie in geringer Menge gelöst, beim Erkalten scheidet sie sich in Blättchen ab; von concentrirter Salpetersäure wird sie in der Wärme gelöst, durch Wasser aus dieser Lösung wieder gefällt.

Das Ammoniaksalz ist schwierig neutral zu erhalten.

Das Natronsalz $C_{10}H_{19}NaO_4$ ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und bleibt beim Verdunsten der Lösung als hornartige Masse.

Das Barytsalz $C_{10}H_{19}BaO_4$ scheidet sich aus heissem Wasser oder Alkohol in Nadeln ab; das trockne Salz wird nicht von Wasser benetzt und löst sich darin erst wieder nach dem Befeuchten mit Alkohol.

Das Kalksalz gleicht dem vorigen, ist aber löslicher in Wasser und Alkohol.

Das Magnesiasalz $C_{10} H_{19} Mg O_4$ ist dem Kalksalz ähnlich.

Das Kupfersalz ist unlöslich in Wasser und Alkohol, aber löslich in Ammoniak.

Das Bleisalz krystallisirt aus heissem Alkohol in krystallinischen Körnern.

Das Silbersalz $C_{10} H_{19} Ag O_4$ ist ein in heissem Wasser wenig, in heissem Alkohol mehr löslicher Niederschlag, der beim Erkalten der wässrigen Lösung in Nadeln sich abscheidet; im trocknen Zustande ist es am Licht unveränderlich, im feuchten wird es geschwärzt.

§. 485. Rutylsäure-Aethyläther $C_{12} H_{24} O_4$. Salzsäuregas wird in eine weingeistige Lösung der Rutylsäure geleitet, Wasser scheidet den Aether ölförmig aus der Lösung ab; Ammoniak führt ihn in Rutylamid über.

Rutylamid (Caprinamid) $C_{10} H_{21} N O_2$.

§ 486. Die weingeistige Lösung des Rutylsäure-Aethers wird mit kaustischem Ammoniak stehen gelassen; die ausgeschiedenen Krystalle werden aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt.

Silberglänzende Blättchen, unter 100° schmelzend, in Wasser und Ammoniak unlöslich, in Alkohol leicht löslich.

§. 487. Verbindungen des Radicals $C_{11} H_{21} O_2$ sind unbekannt.

Laurylgruppe.

§. 488. Die Verbindungen dieser Gruppe enthalten das Radical Lauryl $C_{12} H_{23} O_2$. Es sind nur das Lauron $C_{23} H_{45} O_2$ und die Laurinsäure $C_{12} H_{24} O_4$ bekannt.

Lauron (Laurostearon) $C_{23} H_{46} O_2 \left(\begin{matrix} C_{12} H_{23} O_2 \\ C_{11} H_{23} \end{matrix}\right)$.

§. 489. Man unterwirft laurinsauren Kalk der trocknen Destillation und reinigt das Destillat durch Krystallisation aus Weingeist. — Glänzende, bei 66° schmelzende Blättchen.

Laurinsäure (Laurostearinsäure) $C_{12} H_{24} O_4$.

§. 490. In den Früchten der Lorbeeren, in den Pichurinbohnen und dem Cocusnussöl kommt diese Säure in Verbindung mit Glycerin

(Laurostearin), im Wallrath als zusammengesetzter Aether (vergl. Wallrath) vor.

Aus den Früchten der Lorbeeren oder Pichurinbohnen wird das Laurostearin mit heissem Alkohol ausgezogen und durch Umkrystallisiren aus derselben Flüssigkeit gereinigt; man verseift es mit Kali, scheidet mit Kochsalz das laurinsaure Kali ab und zerlegt dasselbe mit einer Säure. — Aus dem Gemenge der fetten Säuren, welche aus dem Wallrath gewonnen sind, muss die Laurinsäure theils durch partielle Fällung (§. 152), theils durch Krystallisation von den übrigen Säuren getrennt werden.

Sie ist eine schuppig krystallinische, bei 43,°6 schmelzende Substanz, die aus einer Lösung in starkem Alkohol bei 0° in grossen, aus Nadeln bestehenden Warzen, anschiesst; in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich.

Laurinsaures Natron $C_{12} H_{23} Na O_4$. Gallertartige Masse, nach dem Trocknen ein weisses, amorphes Pulver.

Laurinsaurer Baryt $C_{12} H_{23} Ba O_4$. Perlmutterglänzendes, aus mikroscopischen Blättchen bestehendes Pulver; die heiss gesättigte alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten: beim Erhitzen zersetzt er sich, ehe er schmilzt.

Laurinsaurer Kalk ist ein weisser Niederschlag.

Laurinsaures Bleioxyd $C_{12} H_{23} Pb O_4$. Schneeweisses, lockeres, nicht krystallinisches Pulver, bei 110° — 120° schmelzend.

Laurinsaures Silberoxyd $C_{12} H_{23} Ag O_4$. Voluminöser, aus mikroscopischen Nadeln bestehender Niederschlag, der sich am Lichte kaum färbt, beim Erhitzen sich vor dem Schmelzen zersetzt und in Ammoniak leicht löslich ist.

§. 491. Laurinsäure-Aethyläther $C_{14} H_{28} O_4$. Durch die weingeistige Lösung der Laurinsäure wird Salzsäuregas geleitet und der Aether mit Wasser gefällt. — Dickes nach Früchten riechendes Oel, das bei — 10° zu einer weissen Masse erstarrt, bei 269° siedet, sich aber während der Destillation etwas bräunt; die Dampfdichte ist 8,4.

§. 492. Der zur Laurinsäure gehörige Alkohol $C_{12} H_{26} O_2$, das Lethal, findet sich wahrscheinlich im Wallrath.

Cocinylgruppe.

§. 493. Es ist nicht wahrscheinlich, dass die zu dieser Gruppe gerechneten Körper einfache Verbindungen sind, vielmehr scheinen sie Gemenge verschiedener Verbindungen benachbarter Reihen zu sein.

Man hat ausser der Cocinsäure $C_{13} H_{26} O_4$ noch das Cocinon beschrieben.

Cocinsäure $C_{13} H_{26} O_4$.

§. 494. An Glycerin gebunden soll sie im Cocusnussöl vorkommen. Dieses wird verseift, die Seife mit Salzsäure zerlegt, durch Pressen die Oelsäure möglichst entfernt und aus Alkohol die zurückbleibende Cocinsäure wiederholt umkrystalli-

sirt. — Aus heissem verdünnten Alkohol scheidet sie sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in Nadeln, aus absolutem Alkohol in Warzen ab; sie ist geruchlos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und kann zum grössten Theil unzersetzt destillirt werden; der Schmelzpunkt ist zwischen 25° und 43° angegeben.

Die Salze der Alkalien sind löslich in Wasser und werden durch viel Wasser unter Abscheidung saurer Salze zersetzt; letztere können aus Alkohol krystallisirt erhalten werden; die neutralen Salze scheiden sich dagegen beim Abdampfen der Lösung erst gallertartig ab und bilden nach dem Trocknen amorphe Pulver. Die Salze, deren Basis kein Alkali ist, sind unlöslich in Wasser.

Der cocinsaure Kalk liefert bei trockner Destillation ein bei 58° schmelzendes Product, das Cocinon, welches aus kochendem Alkohol in farblosen und geruchlosen Blättern anschiesst.

Der Cocinsäure-Aethyläther, durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Cocinsäurelösung dargestellt, ist ein gelbliches nach Reinetten riechendes Oel.

Myristylgruppe.

§. 495. In dieser Gruppe kommt das Radical Myristyl $C_{14}H_{27}O_2$ vor. Die bekannten Verbindungen desselben sind: das Myriston $C_{27}H_{54}O_2$, die Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_4$ und das Myristinsäureanhydrid $C_{28}H_{54}O_6$.

Myriston $C_{27}H_{54}O_2$ $\left(\begin{matrix} C_{14}H_{27}O_2 \\ C_{13}H_{27} \end{matrix}\right)$.

§. 496. Myristinsaurer Kalk wird in kleinen Portionen destillirt und das Product aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. — Farblose und geruchlose Blättchen, bei 75° schmelzend und zu einer strahligen Masse erstarrend. Es geht keine Verbindung mit zweifach schwefligsauren Alkalien ein.

Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_4$.

§. 497. Sie findet sich in der Muscatbutter und im Wallrath.

Man verseift Muscatbutter, zerlegt die Seife mit Salzsäure und wäscht die ausgeschiedene Säure mit heissem Wasser. Aus den Säuren des Wallraths wird sie durch die Methode der partiellen Fällung und durch Krystallisation rein erhalten.

Die Myristinsäure ist weiss, schmilzt bei 53,°8 und erstarrt wieder schuppig krystallinisch; aus kochendem Alkohol scheidet sie sich in perlmutterglänzenden Blättchen ab; in heissem Aether ist sie leicht, in kaltem wenig löslich. Bei der Destillation geht ein Theil der Myristinsäure unzersetzt über.

Myristinsaures Kali $C_{14} H_{27} K O_4$. Myristinsäure wird mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali zur Trockne verdunstet und aus dem Rückstand mit heissem Weingeist das Kalisalz ausgezogen. Weisse, krystallinische, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht lösliche Masse.

Myristinsaurer Baryt $C_{14} H_{27} Ba O_4$. Er wird aus der heissen alkalischen Myristinsäurelösung mit heisser essigsaurer Barytlösung als perlmutterglänzendes, aus mikroscopischen Blättchen bestehendes Pulver gefällt; beim Erhitzen wird er vor dem Schmelzen zersetzt.

Myristinsaurer Kalk ist ein weisser Niederschlag.

Myristinsaure Magnesia $C_{14} H_{27} Mg O_4$. Man fällt mit schwefelsaurer Magnesia die mit Ammoniak und Salmiak versetzte weingeistige Lösung der Myristinsäure. Aus mikroscopischen Nadeln bestehendes Pulver, das bei 140° zu einer durchsichtigen, nicht flüssigen Masse wird und sich noch vor dem Schmelzen zersetzt.

Myristinsaures Kupferoxyd $C_{14} H_{27} Cu O_4$. Bläulichgrünes, voluminöses Pulver, aus mikroscopischen Nadeln bestehend.

Myristinsaures Bleioxyd $C_{14} H_{27} Pb O_4$. Weisses, unkrystallinisches Pulver, zwischen 110° und 120° schmelzend.

Myristinsaures Silberoxyd $C_{14} H_{27} Ag O_4$. Schneeweisses, voluminöses, unkrystallinisches Pulver, über 100° sich zersetzend.

§. 498. Myristinsäure-Aethyläther $C_{16} H_{32} O_4$. In eine siedend heisse Lösung der Myristinsäure in Alkohol wird Salzsäuregas geleitet. Aus warmem Alkohol scheidet sich diese Verbindung beim Abkühlen in grossen harten Krystallen ab, die leicht zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

Myristinsäureanhydrid $C_{28} H_{54} O_6$.

§. 499. Auf myristinsaures Kali lässt man Phosphoroxychlorid einwirken. — Fettartige, kaum krystallinische Masse, deren Schmelzpunkt etwas unter dem der Myristinsäure liegt und die beim gelinden Erhitzen unangenehm riechende Dämpfe ausstösst. Von kochender Kalilauge wird das Anhydrid schwierig verseift.

§. 500. Der zur Myristinsäure gehörende Alkohol, das Methal $C_{14} H_{30} O_2$, findet sich wahrscheinlich im Wallrath.

Stillistearylgruppe.

§. 501. Es ist noch fraglich, ob wirklich Verbindungen des Radicals $C_{15} H_{29} O_2$ vorkommen. In den Bennüssen (Moringa aptera) soll eine Säure von der Zusammensetzung $C_{15} H_{30} O_4$, die Bensäure, vorkommen, die aus alkoholischer Lösung in zu voluminösen Warzen angehäuften Krystallen anschiesst und zwischen 52° und 53° schmilzt.

Eine gleich zusammengesetzte Säure soll in dem Fette der Früchte von Stillingia sebifera enthalten sein, die Stillistearinsäure; sie krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei 61°—62°.

Palmitylgruppe.

§. 502. Das in den Verbindungen dieser Gruppe vorkommende Radical ist das Palmityl $C_{16}H_{31}O_2$. —

Es sind in derselben der Palmitylaldehyd $C_{16}H_{32}O_2$, das Palmiton $C_{31}H_{62}O_2$ und die Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_4$ bekannt.

Palmitylaldehyd $C_{16}H_{32}O_2$.

§. 503. Man stellt ihn aus dem zur Palmitylsäure gehörigen Alkohol, dem Cetylalkohol, durch Erwärmen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure dar; das rohe Product wird mit heissem Wasser gewashen und aus Alkohol und Aether umkrystallisirt. — Der Aldehyd schmilzt bei 52°, erstarrt wieder bei 50° zu einer strahligen Masse, bräunt sich bei 160°, und scheint sich nur sehr schwierig zu verflüchtigen. Er vereinigt sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien.

Palmiton $C_{31}H_{62}O_2$ $\left(\begin{matrix} C_{16}H_{31}O_2 \\ C_{15}H_{31} \end{matrix}\right)$

§. 504. Es entsteht bei der Destillation der Palmitinsäure mit überschüssigem Kalk und wird durch nochmalige Krystallisation aus heissem Weingeist in kleinen farblosen Blättchen erhalten.

Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_4$.

§. 505. Im freien Zustande ist sie im alten Palmöl enthalten, in Verbindung mit Glycerin in fast allen Fetten, als Palmitinsäure-Cetyläther im Wallrath, als Palmitinsäure-Myricyläther im Bienenwachs. — Aus dem Cetylalkohol kann sie durch Erhitzen mit Natronkalk,

$$\underset{\text{Cetylalkohol}}{C_{16}H_{34}O_2} + KHO_2 = \underset{\text{Palmitinsaures Kali}}{C_{16}H_{31}KO_4} + 4H;$$

aus Oelsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat,

$$\underset{\text{Oelsäure}}{C_{18}H_{34}O_4} + 2(KHO_2) = \underset{\text{Palmitinsaures Kali}}{C_{16}H_{31}KO_4} + \underset{\text{Essigsaures Kali}}{C_2H_3KO_4} + 2H;$$

und aus dem **Palmitinsäure-Cetyläther** durch trockne Destillation dargestellt werden,

$$\underset{\text{Palmitinsäure-Cetyläther}}{C_{32}H_{64}O_4} = \underset{\text{Palmitinsäure}}{C_{16}H_{32}O_4} + \underset{\text{Ceten.}}{C_{16}H_{32}}.$$

Cetylalkohol wird mit Natronkalk so lange auf 210° — 220° erhitzt, als sich noch Wasserstoff entwickelt und aus dem in Wasser gelöstem Rückstande die Palmitinsäure mit Salzsäure abgeschieden. — Oelsäure schmilzt man vorsichtig mit überschüssigem Kalihydrat, löst nach dem Aufhören der Wasserstoffentwickelung die Masse in Wasser und fällt mit Salzsäure. — In den Fetten kommt die Palmitinsäure nie allein, sondern in der Regel zugleich mit Stearinsäure, Oelsäure u. s. w. vor. Durch Kochen mit Kalilauge werden die Fette verseift, durch Zusatz von Kochsalz die Seife ausgeschieden und diese wird mit Salzsäure zersetzt; die abgeschiedenen fetten Säuren presst man zuerst zwischen Papier aus, um die Oelsäure möglichst zu entfernen, löst sie dann in Alkohol und trennt die Säuren durch partielle Fällung (§. 152) und Krystallisation.

Die **Palmitinsäure** ist weiss, farblos, leichter als Wasser und unlöslich darin, löslich in kochendem Alkohol und Aether; beim Erkalten der heissen concentrirten Lösungen erstarrt die ganze Masse, aus der verdünnteren Lösung scheidet sich die Säure in feinen Nadeln ab; die Lösungen reagiren sauer. Sie schmilzt bei 62°, erstarrt beim Erkalten schuppig krystallinisch. Bei vorsichtigem Erhitzen können kleine Quantitäten unzersetzt verflüchtigt werden. Beim Einleiten von Chlor in geschmolzene Palmitinsäure entstehen verschiedene Substitutionsproducte, unter denen das beständigste $C_{16}H_{28}Cl_4O_4$ ist.

Nur die Salze der **Palmitinsäure** mit alkalischen Basen sind löslich in Wasser; dieses darf nur in geringer Menge zur Lösung angewandt werden, da durch grössere Mengen Wasser ein saures Salz gefällt wird; Kochsalz und ähnliche Salze scheiden die palmitinsauren Alkalien aus der Lösung wieder ab; durch Fällung mit Metallsalzen werden die übrigen Verbindungen erhalten.

Palmitinsaures Ammoniak. Unlöslich in kaltem Wasser.

Palmitinsaures Kali $C_{16}H_{31}KO_4$. Die schmelzende Palmitinsäure treibt aus kohlensaurem Kali die Kohlensäure aus; der Rückstand mit heissem Alkohol behandelt, giebt an diesen das gebildete palmitinsaure Kali ab, das beim Erkalten herauskrystallisirt. In wenig Wasser ist es löslich, bei Anwendung einer grösseren Menge Wasser wird ein saures Salz abgeschieden; in Aether ist es unlöslich. Es kann ohne Zersetzung geschmolzen werden.

Palmitinsaures Natron $C_{16}H_{31}NaO_4$. Aus weingeistiger Lösung schiesst es in grossen Blättern an; durch viel Wasser wird es zersetzt.

Palmitinsaurer Baryt $C_{16}H_{31}BaO_4$. Weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich beim Erhitzen eher zersetzt, als er schmilzt.

Palmitinsaure Magnesia $C_{16}H_{31}MgO_4$. Weisser, krystallinischer Niederschlag, aus heissem Alkohol in kleinen Blättchen anschiessend; bei 120° schmilzt er ohne sich zu zersetzen.

Palmitinsaures Kupferoxyd $C_{16}H_{31}CuO_4$. Aus grünblauen, mikroscopischen Blättchen bestehender Niederschlag, der sich einige Grad über seinen Schmelzpunkt zersetzt.

Palmitinsaures Bleioxyd $C_{16}H_{31}PbO_4$. Weisser Niederschlag, aus mikroscopischen Blättchen bestehend; zwischen 110° und 120° schmelzend.

Palmitinsaures Silberoxyd $Є_{16} H_{31} Ag O_4$. Weisser, amorpher sehr voluminöser Niederschlag.

§. 506. Palmitinsäure-Aethyläther $Є_{18}H_{36}O_4$. Salzsäuregas wird durch die alkoholische Lösung der Palmitinsäure geleitet; es scheidet sich ein beim Erkalten erstarrendes Oel ab. — Der Palmitinsäureäther schmilzt bei 24,°2, erstarrt wieder zu einer blätterigen Masse und krystallisirt aus einer Lösung in verdünntem Weingeist in langen, platten Nadeln.

Palmitinsäure-Amyläther $Є_{21} H_{42} O_4$. Er wird wie der Aethyläther mit Amylalkohol dargestellt und auch beim Kochen des Palmitins mit einer Lösung des Natriumamylats in Amylalkohol erhalten. — Weiche, bei 13°,5 schmelzende, nicht krystallinische Masse.

Cetylgruppe.

§. 507. Die Verbindungen dieser Gruppe enthalten das Radical Cetyl $Є_{16} H_{33}$; von denselben sind bekannt:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$; $\left.\begin{matrix}Є_{16} H_{33}\\H\end{matrix}\right\}O_2$; $\left.\begin{matrix}Є_{16} H_{33}\\Є_{16} H_{33}\end{matrix}\right\}O_2$.

Typus — Cetylalkohol — Cetyläther.

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2$; $\left.\begin{matrix}Є_{16} H_{33}\\H\end{matrix}\right\}S_2$; $\left.\begin{matrix}Є_{16} H_{33}\\Є_{16} H_{33}\end{matrix}\right\}S_2$.

Typus — Cetylsulfhydrat — Schwefelcetyl.

$\left.\begin{matrix}H\\Єl\end{matrix}\right\}$; $\left.\begin{matrix}Є_{16} H_{33}\\Єl\end{matrix}\right\}$; $\left.\begin{matrix}Є_{16} H_{33}\\Br\end{matrix}\right\}$; $\left.\begin{matrix}Є_{16} H_{33}\\J\end{matrix}\right\}$.

Typus — Cetylchlorür — Cetylbromür — Cetyljodür.

$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$; $N\left\{\begin{matrix}Є_{16} H_{33}\\Є_{16} H_{33}\\Є_{16} H_{33}\end{matrix}\right.$.

Typus — Tricetylamin.

Ceten $Є_{16} H_{32}$.

§. 508. Cetylalkohol wird mit Phosphorsäureanhydrid, oder Palmitinsäure-Cetyläther für sich destillirt (§. 515); die nach letzterer Methode erhaltenen Producte werden mit Kali behandelt, um die Palmitinsäure zu lösen.

Es ist ein farbloses, bei 275° siedendes Oel, dessen Dampfdichte 8,007 ist. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Cetylalkohol (Aethal) $C_{16} H_{34} O_2$.

§. 509. Der Hauptbestandtheil des Wallrathes ist Palmitinsäure-Cetyläther. — Man verseift ihn mit weingeistiger Kalilösung, fällt die noch heisse Lösung mit Chlorbarium und zieht den Niederschlag — im Wesentlichen aus Cetylalkohol und palmitinsaurem Baryt bestehend — mit heissem Weingeist aus; die weingeistige Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten unreinen Cetylalkohol, der durch mehrmalige Krystallisation aus Aether gereinigt wird.

Der Cetylalkohol ist eine weisse krystallinische Masse, ohne Geruch und Geschmack; auf Wasser schmilzt er bei 50° und das Thermometer steigt beim Erstarren auf 51°,5; für sich geschmolzen erstarrt er bei 49° oder 49°,5; er kann ohne Zersetzung destillirt werden und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen; in Wasser ist er unlöslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich.

Wässrige Alkalien lösen ihn nicht; mit Natronkalk erhitzt wird er unter Wasserstoffentwickelung in Palmitinsäure übergeführt. — Mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt liefert er Ceten und Wasser, mit Phosphorchlorid destillirt bilden sich Cetylchlorür, Phosphoroxychlorid und Salzsäure. — In concentrirter Schwefelsäure löst er sich unter Bildung von Cetylschwefelsäure. — Beim Schmelzen mit Phosphor und Jod entsteht Cetyljodür.

Der Cetylalkohol entwickelt beim Erwärmen mit Kalium oder Natrium Wasserstoff und Kaliumcetylat oder Natriumcetylat werden gebildet. Letzteres ist eine graue, feste Masse, die bei 100° anfängt zu schmelzen, bei 110° vollkommen flüssig ist, von kochendem Wasser nicht verändert wird, aber mit Salzsäure Chlornatrium und Cetylalkohol bildet.

Cetyläther $C_{32} H_{66} O_2$.

§. 510. Cetyljodür und Natriumcetylat lässt man bei 110° auf einander wirken und krystallisirt den gebildeten Cetyläther aus kochendem Alkohol oder Aether um. Glänzende Blättchen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, bei 55° schmelzend und bei 53° oder 54° wieder krystallinisch erstarrend. Bei 300° destillirt der Cetyläther fast ohne Zersetzung. Von Salzsäure und Königswasser wird er in der Siedhitze nicht angegriffen, concentrirte Schwefelsäure zerstört ihn.

Cetylsulfhydrat $C_{16} H_{34} S_2$.

§. 511. Weingeistige Lösungen von Cetylchlorür und Kaliumsulfhydrat bringt man zusammen, setzt Bleizucker hinzu, fällt mit Wasser und zieht den Niederschlag mit Aether aus. Die ätherische Lösung setzt das Cetylsulfhydrat in Blättchen ab, die bei 50°,5 schmelzen, unter 44° erstarren und in Aether und kochendem Weingeist leicht löslich sind. — Die alkoholische Lösung bringt allmälig in Silber und Sublimatlösung einen Niederschlag hervor, dagegen nicht in Blei-, Platin- und Goldlösung. Quecksilberoxyd ist ohne Einwirkung darauf.

Schwefelcetyl $C_{32}H_{66}S_2$.

§. 512. Man lässt weingeistige Lösungen von Cetylchlorür und Schwefelkalium auf einander wirken, schmilzt das Product in heissem Wasser und krystallisirt aus kochendem Weingeist und Aether um. — Silberglänzende Blättchen, bei 57°,5 schmelzend, bei 54° strahlig erstarrend, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, kaum löslich in kaltem Alkohol. Kochende Salpetersäure wirkt nur langsam auf das Schwefelcetyl ein. Eine heisse weingeistige Lösung desselben giebt mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung sogleich einen flockigen Niederschlag.

Cetylschwefelsäure $C_{16}H_{34}S_2O_8$.

§. 513. Cetylalkohol wird mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt, das Product in Weingeist gelöst, mit weingeistigem Kali neutralisirt und das Filtrat vom ausgeschiedenen schwefelsauren Kali zur Krystallisation verdunstet; das cetylschwefelsaure Kali $C_{16}H_{33}KS_2O_8$ schiesst in weissen Blättchen an.

§. 514. Cetylschwefelkohlenstoffsäure $C_{17}H_{34}S_4O_2$. — Man kennt nur das Kalisalz $C_{17}H_{33}\left.\begin{matrix}S_4\\K\end{matrix}\right\}O_2$. Cetylalkohol wird in Schwefelkohlenstoff gelöst, gepulvertes Kali zugefügt und die dicke Masse in warmem Alkohol gelöst, der beim Erkalten Flocken des Salzes absetzt. Nach dem Trocknen ist es ein krystallinisches, schwach riechendes Pulver, das vom Wasser nicht benetzt wird. Salzsäure scheidet wieder Cetylalkohol daraus ab. Die weingeistige Lösung giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge.

Palmitinsäure-Cetyläther $C_{32}H_{64}O_4$.

§. 515. Der Hauptbestandtheil des Wallraths, das sogenannte Cetin, ist diese Verbindung; auch im Delphinöl kommt sie vor. Durch Auswaschen des gepulverten Wallraths mit kaltem Weingeist und zahlreiche Krystallisationen aus heissem Weingeist erhält man den Palmitinsäure-Cetyläther rein. Geruchlose und geschmacklose Blättchen, die bei 53°,5 schmelzen und zu einer strahligen Masse erstarren; in heissem absoluten Alkohol, in Aether, in Terpentinöl und den fetten Oelen löst sich dieser Cetyläther ziemlich leicht; vorsichtig auf 360° bei Luftabschluss erhitzt, kann er ohne Zersetzung verflüchtigt werden, aber bei rascher Destillation zerlegt er sich in Palmitinsäure, Ceten und geringe Mengen andrer Producte. — Beim Kochen mit Salpetersäure wird er langsam in Oenanthylsäure, Adipinsäure u. s. w. verwandelt. Von wässrigem Kali wird er langsam, von weingeistigem Kali leicht in Palmitinsäure und Cetylalkohol zerlegt.

Cetylchlorür $C_{16}H_{33}Cl$.

§. 516. Etwa gleiche Vol. Phosphorchlorid und Cetylalkohol werden destillirt und das gebildete Cetylchlorür wird von dem in niedrigerer Tem-

peratur siedenden Phosphoroxychlorid durch Rectification getrennt. Das Cetylchlorür ist ein öliges Liquidum, das leichter als Wasser ist und von den wässrigen Säuren und Alkalien nicht angegriffen wird.

Cetylbromür $C_{16} H_{33} Br$.

§. 517. Cetylalkohol wird mit Phosphor und Brom geschmolzen. Farblose Blättchen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind, bei 15° schmelzen und bei der Destillation Bromwassersäure entwickeln.

Cetyljodür $C_{16} H_{33} J$.

§. 518. Cetylalkohol wird auf 100° bis 120° mit Phosphor erhitzt und in kleinen Portionen Jod zugefügt; das abgegossene ölige Product wird mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol unkrystallisirt. — Das Cetyljodür bildet farblose Blättchen, die sich nicht in Wasser, leicht in Aether und heissem Alkohol lösen, bei 22° schmelzen und bei 250° sich zersetzen unter Ausstossung von Jod und Jodwasserstoffdämpfen und Bildung eines öligen Kohlenwasserstoffs. — Quecksilberoxyd wirkt bei 200° heftig auf das Cetyljodür ein, es gehen ein Oel, Jodquecksilber und Quecksilber über und im Rückstand bleibt ein krystallisirbarer, bei 50° schmelzender Körper (Cetyläther?); frisch gefälltes Silberoxyd bringt bei 100° bis 150° ähnliche Erscheinungen hervor. — Von wässriger, weingeistiger oder ätherischer Ammoniaklösung wird es nicht angegriffen, aber mit Ammoniakgas bildet es bei 150° Tricetylamin.

Tricetylamin $C_{48} H_{99} N$.

§. 519. In Cetyljodür, das auf 180° erwärmt ist, leitet man Ammoniakgas; es wird Jodammonium gefällt und die darüber stehende geschmolzene Masse ist das Tricetylamin. — Aus heissem Alkohol krystallisirt es in farblosen Nadeln, die bei 39° schmelzen und wieder krystallinisch erstarren. Die Salze sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether.

Salzsaures Tricetylamin. Schmelzbare Nadeln, aus deren heisser weingeistiger Lösung Kali Tricetylamin ölförmig abscheidet. Mit Platinchlorid entsteht ein gelber pulveriger Niederschlag $C_{48} H_{99} N, H Cl, Pt Cl_2$, der in Alkohol kaum, in Wasser nicht löslich ist.

Margarylgruppe.

§. 520. Die Margarinsäure $C_{17} H_{34} O_4$ scheint eben so wenig zu existiren wie die Säuren $C_{13} H_{26} O_4$ und $C_{15} H_{30} O_4$.

Die für Margarinsäure gehaltene Substanz, deren Schmelzpunkt bei 60° liegt,

ist eine Verbindung von Stearinsäure mit Palmitinsäure, denn durch wiederholte Krystallisationen aus Weingeist kann reine Palmitinsäure, mit dem Schmelzpunkt 62⁰, daraus dargestellt und durch partielle Fällung kann sie in Stearinsäure und Palmitinsäure zerlegt werden. Ein Gemisch von 9 Thl. Palmitinsäure mit 1 Thl. Stearinsäure schmilzt bei 60⁰ und erstarrt nadelförmig wie die Margarinsäure. Der Schmelzpunkt der Margarinsäure müsste zwischen 62⁰ und 69⁰,2 liegen, denn der Schmelzpunkt der fetten Säuren steigt stetig mit der Zunahme des Kohlenstoffgehalts; Mischungen der Säuren zeigen dagegen häufig einen niedrigeren Schmelzpunkt, als jede einzelne Säure besitzt, wie folgende Tabelle zeigt:

Stearinsäure.	Palmitinsäure.	Schmelzpunkt.	Erstarrungspunkt.
100 Thl.	0 Thl.	69⁰,2	
60 „	40 „	60⁰,3	56⁰,5
30 „	70 „	55⁰,1	54⁰
10 „	90 „	60⁰,1	54⁰,5
0 „	100 „	62⁰.	

Die niedrigsten Schmelzpunkte, welche man bei Gemischen beobachtet hat, sind folgende:

30 Thl.	Palmitinsäure (62⁰)	und	70 Thl.	Myristinsäure (53⁰,8)	schmelzen bei 46⁰,2
20 „	„ „	und	80 „	Laurinsäure (43⁰,6)	„ „ 37⁰,1
20 „	Stearinsäure (69⁰,2)	und	80 „	Myristinsäure (53⁰,8)	„ „ 47⁰,8
20 „	„ „	und	80 „	Laurinsäure (43⁰,6)	„ „ 38⁰,5
30 „	Myristinsäure (53⁰,8)	und	70 „	„ „	„ „ 35⁰,1.

Stearylgruppe.

§. 521. In den Verbindungen dieser Gruppe ist das Radical Stearyl $C_{18}H_{35}O_2$ enthalten. Man kennt bis jetzt nur die Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_4$.

Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_4$.

§. 522. Sie kommt zugleich mit der Palmitinsäure in Verbindung mit Glycerin in den meisten Fetten vor.

Durch partielle Fällung kann sie von den übrigen fetten Säuren getrennt werden. — Oder man löst 1 Thl. Seife — Kali- oder Natronsalze verschiedener Fettsäuren — in 6 Thl. warmem Wasser und fügt 40 bis 50 Thl. kaltes Wasser hinzu, wodurch saures stearinsaures und palmitinsaures Salz gefällt werden; das Filtrat wird eingedampft, das freie Alkali mit einer Säure neutralisirt und auf Zusatz von Wasser ein neuer Niederschlag erhalten. Sämmtliche auf diese Weise erhaltenen Niederschläge werden in heissem Alkohol gelöst, aus dem beim Erkalten vorzugsweise das saure stearinsaure Salz anschiesst, und dieses wird so oft aus Alkohol umkrystallisirt, bis die aus einer Probe abgeschiedene Säure den Schmelzpunkt 69,⁰2 zeigt. — Die zur Fabrikation der Stearinsäurekerzen angewandte Substanz ist ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure; zu ihrer Darstellung verseift man die Fette mit Kalkmilch, scheidet die fetten Säuren mit verdünnter Schwefelsäure aus und entfernt durch Pressen die Oelsäure.

Die Stearinsäure ist farblos, ohne Geruch und Geschmack; sie schmilzt bei 69,⁰2 und erstarrt zu einer glänzenden aus Nadeln beste-

henden Masse; sie ist unlöslich in Wasser, löst sich leicht in Alkohol und noch leichter in Aether; die weingeistige Lösung röthet Lackmus. Kleine Mengen der reinen Säure können ohne Zersetzung destillirt werden. — Die geschmolzene Säure wird von Chlor und Brom angegriffen. — Durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird sie in homologe Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt (Caprylsäure, Oenanthylsäure u. s. w.) und in zweibasische homologe Säuren (Korksäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure) verwandelt. — Phosphorsäureanhydrid scheint der Stearinsäure beim Schmelzen damit Wasser zu entziehen, wobei ein neutraler, undeutlich krystallinischer, bei 54° bis 60° schmelzender Körper ($Є_{18}Ħ_{34}O_2$?) entsteht. — Phosphorsuperchlorid übt eine lebhafte Reaction auf sie aus und bildet eine durchsichtige, allmälig schwarz werdende Flüssigkeit. Chlor wirkt sehr langsam auf geschmolzene Stearinsäure ein und es entsteht zuletzt eine gelbe pulverisirbare Masse, die mit den Alkalien nicht krystallisirbare lösliche, mit Blei, Baryt u. s. w. unlösliche Verbindungen eingeht.

Bei der Destillation mit kaustischem Kalk gehen ölige Kohlenwasserstoffe und ein fester, Stearon genannter Körper über, der bei 76° schmilzt, bei 72° krystallinisch erstarrt, in Wasser nicht, in kochendem Alkohol und in Aether leicht löslich ist und sich aus den Lösungen in Krystallen abscheidet.

Von den stearinsauren Salzen sind nur die mit alkalischen Basen in Wasser löslich, durch eine grosse Menge desselben werden saure Salze aus den Lösungen gefällt; gegen Kochsalz u. s. w. verhalten sie sich wie die palmitinsauren Salze; die übrigen Verbindungen werden durch Fällungen mit Metallsalzen dargestellt.

Stearinsaures Ammoniak. Ammoniakgas wird von der Stearinsäure absorbirt und es entsteht eine weisse Masse, die sich in Ammoniakgas sublimiren lässt; in heissem wässrigen Ammoniak löst sich die Säure und beim Erkalten scheiden sich Blättchen der Verbindung aus. An der Luft dunstet das Salz Ammoniak ab und saures stearinsaures Ammoniak bleibt zurück, das auch durch Digestion der neutralen Verbindung mit Wasser erhalten wird; es bildet glänzende Blättchen.

Stearinsaures Kali $Є_{18}Ħ_{35}KO_4$. Stearinsäure wird in heisser Kalilauge gelöst und die beim Erkalten sich abscheidenden krystallinischen Körner aus Weingeist umkrystallisirt. Glänzende Blättchen, in heissem Alkohol leicht, in kaltem und in Aether kaum löslich. Wasser entzieht ihm Alkali und scheidet ein saures Salz in silberglänzenden Schuppen ab; durch kochendes Wasser wird diesem noch mehr Alkali entzogen; kochender Alkohol löst es, beim Erkalten krystallisirt jedoch ein basischeres Salz heraus, da der Alkohol Säure in Lösung hält.

Stearinsaures Natron $Є_{18}Ħ_{35}NaO_4$. Zur heissen alkoholischen Stearinsäurelösung wird überschüssiges kohlensaures Natron gefügt, zur Trockne verdunstet und der trockene Rückstand mit kochendem absoluten Alkohol ausgezogen; beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer Gallerte, welche allmälig krystallinisch wird. Durch eine grosse Menge heisses Wasser wird es in das saure Salz verwandelt.

Stearinsaurer Baryt $Є_{18}Ħ_{35}BaO_4$. Die heisse weingeistige Lösung des vorigen Salzes wird mit Chlorbarium, oder eine heisse weingeistige Lösung der Stearinsäure mit essigsaurem Baryt gefällt. Weisses, aus mikroscopischen Blättchen bestehendes Pulver, das sich beim Erhitzen zersetzt ehe es schmilzt.

Stearinsaurer Strontian $Є_{18}Ħ_{35}SrO_4$. Gleicht dem Barytsalz.

Stearinsaurer Kalk $Є_{18}Ħ_{35}CaO_4$. Weisser Niederschlag.

Stearinsaure Magnesia $C_{18}H_{35}MgO_4$. Sie wird aus dem Natronsalz mit schwefelsaurer Magnesia, oder aus der mit Ammoniak und Salmiak vermischten heissen weingeistigen Lösung der Stearinsäure mit einem Magnesiasalz gefällt. Aus heissem Alkohol scheidet sie sich in mikroscopischen Krystallblättchen ab, die beim Erhitzen shmelzen ehe sie sich zersetzen.

Stearinsaures Kupferoxyd $C_{18}H_{35}CuO_4$. Hellblauer amorpher Niederschlag, in höherer Temperatur schmelzend und sich leicht zersetzend.

Stearinsaures Bleioxyd $C_{18}H_{35}PbO_4$. Eine weingeistige Stearinsäurelösung wird mit einer Bleizuckerlösung, der man etwas Essigsäure zugesetzt hat, gefällt. Es entsteht ein voluminöser, nach dem Trocknen schwerer Niederschlag, der bei 125° schmilzt, in heissem Alkohol kaum, in heissem Terpentinöl leicht löslich ist.

Stearinsaures Silberoxyd $C_{18}H_{35}AgO_4$. Weisser, voluminöser Niederschlag.

Stearinsaures Quecksilberoxydul ist ein weisser Niederschlag, der schmelzbar ist.

Stearinsaures Quecksilberoxyd ist ebenfalls ein weisser, schon zwischen den Fingern erweichender Niederschlag.

§. 523. Stearinsäure-Methyläther $C_{19}H_{38}O_4$. Stearinsaurer Holzgeist und Schwefelsäure werden digerirt. Krystallinische, halbdurchsichtige bei 85° schmelzende Masse.

Stearinsäure-Aethyläther $C_{20}H_{40}O_4$. Salzsäuregas wird durch die alkoholische Lösung der Stearinsäure geleitet, oder diese mit Weingeist und Schwefelsäure digerirt, oder die Glycerinverbindung der Stearinsäure mit Natriumalkoholat und absolutem Alkohol gekocht. — Er ist eine weisse, geruchlose, geschmacklose Masse, aus heissem Alkohol in Nadeln anschiessend, bei 33°,7 schmelzend und krystallinisch erstarrend, bei 165° unter vollständiger Zersetzung destillirend.

Stearinsäure-Amyläther $C_{23}H_{46}O_4$. Salzsäuregas leitet man durch die Lösung der Stearinsäure in Amylalkohol, oder digerirt die Stearinsäure mit einer Lösung des Natriumamylats in Amylalkohol. — Er erstarrt als halbdurchsichtige, weiche, bei 25°,5 schmelzende Masse, die in Alkohol und Aether leicht löslich ist und sich daraus gelatinös wieder abscheidet.

§. 524. Stearinsäureanhydrid scheint noch nicht rein dargestellt zu sein. Ein Gemenge von Stearinsäureanhydrid in Palmitinsäureanhydrid (Margarinsäureanhydrid) wird durch Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf ein Gemenge der Natronsalze beider Säuren erhalten.

§. 525. Der zur Stearinsäure gehörige Alkohol, $C_{18}H_{38}O_2$, scheint im Wallrath enthalten zu sein und ist Stethal genannt worden.

Arachylgruppe.

§. 526. In dieser Gruppe ist nur die Säure, Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_4$, bekannt.

Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_4$.

Mit Bestimmtheit ist sie nur im Erdnussöl (Arachis hypogaea) nachgewiesen, wahrscheinlich kommt sie auch in der Butter und in andern Fetten vor. — Durch partielle Füllungen der an dem Erdnussöl gewonnenen Säuren und Krystallisationen aus Weingeist wird die Arachinsäure rein erhalten. — Kleine glänzende Blättchen, die bei 75⁰ schmelzen und bei 73⁰,5 strahlig erstarren, in kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol und in Aether leicht löslich sind.

Arachinsäure-Aethyläther $C_{22}H_{44}O_4$. Durch die auf 80⁰ — 90⁰ erwärmte alkoholische Lösung der Arachinsäure wird Salzsäuregas geleitet und der Aether mit Wasser ausgefüllt. Durchscheinende krystallinische, etwas zähe Masse, mit blättrigem Bruch und bei 50⁰ schmelzend.

Cerotylgruppe.

§. 527. Das einzige bekannte Glied dieser Gruppe ist die

Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_4$.

Der in Weingeist lösliche Theil des Bienenwachses besteht aus Cerotinsäure, das chinesische Wachs aus Cerotinsäure-Ceryläther. Der heisse weingeistige Auszug des Bienenwachses wird mit heisser alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag mit Alkohol und Aether ausgewaschen und darauf mit Essigsäure zerlegt; die abgeschiedene Cerotinsäure krystallisirt man aus Weingeist um. — Aus dem chinesischen Wachs entsteht beim Schmelzen mit Kali cerotinsaures Kali und Cerylalkohol, auch kann man daraus durch trockne Destillation die Cerotinsäure gewinnen (die man vom zugleich auftretenden Cerotin mit Kali trennt).

Krystallinische Körner, bei 78⁰ schmelzend und krystallinisch erstarrend; die reine Säure kann ohne Zersetzung destillirt werden. Chlor greift die geschmolzene Säure leicht an; es entsteht ein gummiartiges durchscheinendes Product, dessen Zusammensetzung $C_{27}H_{42}Cl_{12}O_4$ ist. Die weingeistige Lösung dieser Chlorcerotinsäure liefert beim Behandeln mit Salzsäuregas oder Aether $C_{29}H_{46}Cl_{12}O_4$.

Cerotinsaures Bleioxyd $C_{27}H_{53}PbO_4$. Weisser, voluminöser Niederschlag.

Cerotinsaures Silberoxyd $C_{27}H_{53}AgO_4$. Eine heisse weingeistige und mit Ammoniak versetzte Lösung der Cerotinsäure wird mit Silberlösung gefällt.

§. 528. Cerotinsäure-Aethyläther $C_{29}H_{58}O_4$. Er wird

durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Cerotinsäure dargestellt und ist eine bei 59⁰—60⁰ schmelzende, dem Wachs ähnliche Masse.

Cerylgruppe.

§. 529. Es sind in dieser Gruppe nur der Kohlenwasserstoff $C_n H_{2n}$ und der Alkohol bekannt.

Ceroten $C_{27} H_{54}$.

Bei trockner Destillation des Chinesischen Wachses geht dieser Kohlenwasserstoff zugleich mit der Cerotinsäure über, die man mit Kali auszieht; man reinigt das Ceroten durch Krystallisation aus einer Mischung von Alkohol und Steinöl und zuletzt aus Aether. — Es ist eine krystallinische, bei 57⁰—58⁰ schmelzende Masse, die bei wiederholten Destillationen in flüchtige Kohlenwasserstoffe übergeht. — Chlorgas verwandelt das geschmolzene Ceroten in verschiedene Substitutionsproducte.

Cerylalkohol $C_{27} H_{56} O_2$.

§. 530. Chinesisches Wachs wird mit Kalihydrat geschmolzen, das Product in heissem Wasser gelöst, mit Chlorbarium gefällt und aus dem Niederschlage mit Alkohol oder Aether der Cerylalkohol ausgezogen, den man durch Umkrystallisiren aus denselben Flüssigkeiten reinigt. Er ist eine wachsartige, bei 97⁰ schmelzende Masse, die in hoher Temperatur zum Theil ohne Zersetzung destillirt, zum Theil in Ceroten und Wasser zerlegt wird. Mit Natronkalk erhitzt geht er unter Wasserstoffentwickelung in Cerotinsäure über. Chlor bildet mit ihm unter Salzsäureentwicklung einen harzigen Körper. In überschüssiger Schwefelsäure löst er sich; verdünnt man die Lösung mit Wasser, wäscht die freie Säure aus, und krystallisirt aus Aether den getrockneten Rückstand um, so erhält man eine in Wasser, namentlich wenn demselben etwas Weingeist zugefügt ist, lösliche Masse; beim Verdunsten der Lösung bleibt ein weicher, wachsartiger Rückstand. Dieser Körper scheint Schwefelsäure-Ceryläther $S_2 (C_{54} H_{55})_2 O_8$ zu sein.

§. 531. Cerotinsäure-Ceryläther $C_{54} H_{108} O_4$ $\left(\begin{matrix} C_{27} H_{53} O_2 \\ C_{27} H_{55} \end{matrix}\right\} O_2\Big)$. Das chinesische Wachs, welches einige Bäume in China nach dem Stich einer Coccus-Art ausschwitzen, besteht aus dieser Verbindung. Durch Krystallisation aus einer Mischung von Weingeist und Steinöl und aus absolutem Alkohol wird sie gereinigt und ist dann eine dem Wallrath ähnliche, krystallinische

Masse, die bei 82° schmilzt. — Von kochender Kalilauge wird der Cerotin-Cerylläther schwierig, von schmelzendem Kalihydrat leicht zerlegt; bei trockner Destillation zerfällt er in Cerotinsäure und Ceroten.

Melissylgruppe.

§. 532. Das einzige bekannte Glied dieser Gruppe ist die Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_4$, die man aus dem zu ihr gehörenden Alkohol durch Erhitzen mit Natronkalk darstellt. Sie gleicht der Cerotinsäure, ihr Schmelzpunkt liegt aber bei 88° — 89°. Das Silbersalz $C_{30}H_{59}AgO_4$ ist ein weisser Niederschlag.

Myricylgruppe.

§. 533. Der Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} und der Alkohol dieser Gruppe sind bekannt.

Melen $C_{30}H_{60}$.

Myricylalkohol und Palmitinsäure-Myricyläther werden der trocknen Destillation unterworfen. Die Destillationsproducte des Wachses werden mit Kali behandelt, die flüssigen Kohlenwasserstoffe, welche das Melen gelöst enthalten, von der gebildeten Seife abgegossen und für sich destillirt. Das Melen geht zuletzt über und wird aus kochendem Aether umkrystallisirt.

Vollkommen weisse, geruchlose und geschmacklose Schuppen, die in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, in heissem Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen leicht löslich sind. Das Melen schmilzt bei 62°, erstarrt beim Erkalten wachsartig und siedet zwischen 370° und 380°. Von Kali und von kalter Schwefelsäure wird es nicht verändert, beim Erhitzen mit letzterer tritt Verkohlung ein; kochende Salpetersäure greift es kaum an. Chlor bildet damit chlorhaltige Producte.

§. 534. Paraffin. Mit diesem Namen hat man dem Melen und Ceroten ähnliche Kohlenwasserstoffe belegt, die man bei trockner Destillation vieler organischer Stoffe, z. B. des Holzes, des Torfs, der bituminösen Schiefer u. s. w. erhält. Das Paraffin krystallisirt in kleinen Nadeln und Blättchen, die geruchlos und geschmacklos sind, bei 43°,7 schmelzen und zu einer glasartigen Masse mit krystallinischem Bruch erstarren; es kann ohne Zersetzung sublimirt werden. Es löst sich in heissem Weingeist, in Aether, flüchtigen und fetten Oelen. Es wird zur Kerzenfabrikation benutzt.

Zu diesen Kohlenwasserstoffen gehört eine Reihe von fossilen Harzen (Ozokerit, Scheererit, Hatschetin u. s. w.), welche krystallinisch, ohne Geruch und Geschmack, schmelzbar und destillirbar sind.

Myricylalkohol $C_{30} H_{62} O_2$.

§. 534a. Durch Schmelzen des in Alkohol unlöslichen Theils des Bienenwachses (Palmitinsäure-Myricyläther), mit Kali und weiterer Behandlung wie beim Cerylalkohol angegeben, wird er dargestellt. — Er ist eine krystallinische Masse, die bei 85° schmilzt, sich bei der Destillation zum Theil zersetzt, zum Theil unverändert übergeht. Mit Natronkalk erhitzt geht er unter Wasserstoffentwickelung in Melissinsäure über; mit Schwefelsäure geht er eine Verbindung ein; Chlor bildet damit chlorhaltige Producte.

§. 535. Palmitinsäure-Myricyläther $C_{46} H_{92} O_4$ $\left(\begin{matrix} C_{16} H_{31} O_2 \\ C_{30} H_{61} \end{matrix}\right\} O_2 \Big)$. Er findet sich im Bienenwachs und bleibt bei der Behandlung desselben mit kochendem Alkohol zurück; durch Krystallisation aus Aether, der ihn in leichten federartigen Krystallen abscheidet, wird er rein erhalten. Der Palmitinsäure-Myricyläther schmilzt bei 71°,5—72°, liefert bei trockner Destillation flüssige und feste Kohlenwasserstoffe (Melen) und fette Säuren, vorzüglich Palmitinsäure. Von verdünnter Kalilauge wird er schwierig, von concentrirter oder von weingeistiger Kalilösung leicht zerlegt.

§. 536. Aus den meisten Fetten wird durch Behandlung mit Alkalien, alkalischen Erden und einigen Metalloxyden ein eigenthümlicher Stoff abgeschieden, das Glycerin oder Oelsüss $C_3 H_8 O_6$; durch seine Zersetzungsproducte schliesst es sich der Propylgruppe an. Bei gewissen Metamorphosen wird daraus die Acrylsäure $C_3 H_4 O_4$ erhalten, die mit mehreren andern, zum Theil in den Fetten vorkommenden Säuren eine Reihe homologer einbasischer Säuren bildet:

Acrylsäure $= C_3 H_4 O_4$
Angelicasäure $= C_5 H_8 O_4$
Moringasäure $= C_{15} H_{28} O_4$
Hypogäsäure $= C_{16} H_{30} O_4$
Oelsäure $= C_{18} H_{34} O_4$
Döglingsäure $= C_{19} H_{36} O_4$
Brassikasäure, Erukasäure $\Big\} = C_{22} H_{42} O_4$.

Eine allgemeine Eigenschaft dieser Säuren scheint die Umwandlung derselben bei Einwirkung des Kalihydrats in Essigsäure und eine andre derselben homologe Säure zu sein, welche aber erst bei einigen nachgewiesen ist: Acrylsäure geht in Essigsäure und Ameisensäure, Angelicasäure in Essigsäure und Propionsäure, Oelsäure in Essigsäure und Palmitinsäure über.

Glycerin $C_3H_8O_6$

§. 537. Man kann in dem Glycerin das Radical Glyceryl $C_3H_5O_2$ aequivalent einem Aeq. H annehmen; das Glycerin leitete sich dann ab vom Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ und für die Verbindungen mit den Säuren könnten folgende Formeln aufgestellt werden:

$$\text{Glycerin} = \left.\begin{matrix}C_3H_5O_2, H\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2, \quad \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O_2$$

$$\text{Chlorhydrin} = \left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2, \quad \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Bichlorhydrin} = \left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\ Cl\end{matrix}\right\}, \quad \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Epichlorhydrin} = \left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Acetin} = \left.\begin{matrix}C_3H_5O_2, H\\ C_2H_3O_2, H\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\ C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2, \quad \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O_2$$

$$\text{Diacetin} = \left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\ C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2, \quad \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2$$

$$\text{Triacetin} = \left.\begin{matrix}C_3H_5O_2\\ C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2, \quad \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\ C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Es wurde schon von Scheele entdeckt. In freiem Zustande kommt es in einigen Fetten vor (im alten Palmöl), in der Regel aber in Verbindung mit fetten Säuren. — Olivenöl oder ein anderes Oel wird mit Bleioxyd und Wasser so lange erhitzt, bis es sich vollständig in Bleipflaster und Glycerin zerlegt hat; letzteres zieht man mit Wasser aus, entfernt das gelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff und dampft im Wasserbade ein. — Man kann auch die Flüssigkeit, welche nach der Zerlegung der Fette mit Kalkmilch von den Kalkseifen abgegossen wird und die aus den Stearinkerzenfabriken in grosser Menge zu beziehen ist, zur Darstellung des Glycerins benutzen. Man verdunstet sie zur Syrupsconsistenz, löst in Alkohol, entfernt aus dem Filtrat durch Destillation den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser und kocht mit Bleioxyd. Die vom Bleiniederschlag filtrirte Flüssigkeit wird nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff im Wasserbade verdunstet. — Ricinusöl wird in absolutem Alkohol gelöst, Salzsäuregas durchgeleitet, die gebildeten Aether mit Wasser abgeschieden und die wässerige Lösung verdunstet; es bleibt Glycerin, dem man mit Aether noch fremdartige Bestandtheile entzieht. — Um das Glycerin vollkommen rein zu erhalten, muss seine Lösung im leeren Raum concentrirt werden, da es sich beim Verdunsten seiner Lösung an der Luft braun färbt.

Das Glycerin ist eine farblose, syrupdicke, nicht krystallisirbare Flüssigkeit, ohne Geruch und von süssem Geschmack. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an, in Wasser und Alkohol löst es sich in allen Verhältnissen, in Aether ist es unlöslich; beim Erhitzen destillirt ein geringer Theil unzersetzt, das Uebrige zerlegt sich in brennbare Gase, Essigsäure und Acrolsäure. Mit Platinschwarz bildet es beim Erhitzen an der Luft eine eigenthümliche Säure. Mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, entwickeln sich Kohlensäure und Ameisensäure. — Die wässrige Lösung, mit Hefe vermischt, mehrere Monate einer Temperatur von 20° — 30° ausgesetzt, verwandelt sich in Propionsäure, gemengt mit wenig Essigsäure und Ameisensäure (§. 352),

$$\mathrm{C_3H_8O_6 - 2HO = C_6H_6O_4}.$$
Glycerin. Propionsäure.

Mit Kalihydrat erwärmt, geht es unter Wasserstoffentwickelung in Essigsäure und Ameisensäure über,

$$\mathrm{C_3H_8O_6 + 2HO = C_2H_4O_4 + CH_2O_4 + 4H}.$$
Glycerin. Essigsäure. Ameisensäure.

Concentrirte Salzsäure löst sich im Glycerin; Salzsäuregas führt es in der Wärme in Chlorhydrin über. Jodwasserstoff verwandelt es in der Wärme in Jodhydrin. Mit Phosphorsäureanhydrid erwärmt es sich und bei der Destillation tritt Acroleïn auf.

Beim Kochen mit Salpetersäure werden Kohlensäure und Oelsäure gebildet. Tropft man Glycerin in eine Mischung aus gleichen Theilen Salpetersäure und Schwefelsäure, so scheidet sich ein leicht zersetzbares Oel ab, wahrscheinlich Trinitroglycerin $\mathrm{C_3H_5(NO_4)_3O_6}$; es ist schwerer als Wasser, etwas in demselben löslich und leicht löslich in Alkohol und Aether; beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entstehen Glycerin und salpetersaures Kali; es schmeckt süss und aromatisch und scheint giftig zu wirken.

Chlor entwickelt aus dem Glycerin viel Salzsäure und verwandelt es in eine dicke Masse, woraus Wasser weisse, unangenehm riechende, schmelzbare Flocken fällt. — Brom löst sich unter Wärmeentwicklung im Glycerin auf und Wasser fällt ein angenehm riechendes in Alkohol und Aether lösliches Oel. Auch Jod wird vom Glycerin gelöst.

Mit Phosphorchlorid mischt es sich unter Wärmeentwicklung und bildet eine nach dem Erkalten harte Masse, aus welcher man bei Behandlung mit Sodalösung eine wie Kieselsäure aussehende, chlorhaltige Substanz erhält.

Beim Mischen mit Jodphosphor ($\mathrm{PJ_2}$) findet bald heftige Einwirkung statt, es entwickelt sich Propylen (§. 358) und Wasser und Jodpropylen destilliren über.

Mit Baryt, Strontian und Kalk geht das Glycerin in Wasser lösliche Verbindungen ein, die durch Kohlensäure nicht zersetzt werden; auch Kali und Natron und geringe Mengen Bleioxyd löst es auf; ferner die zerfliesslichen Salze, so wie einige salpetersaure und schwefelsaure Salze und Chlorüre. Das mit Glycerin versetzte schwefelsaure Kupferoxyd giebt mit wenig Kali einen blauen Niederschlag, der sich in mehr Kali löst und beim Erwärmen noch unter 100° blaue Flocken absetzt.

Mit den Säuren vereinigt sich das Glycerin in mehreren Verhältnissen — Glyceride — und zwar kann man 3 Klassen von Verbindungen unterscheiden:

1. Ein Aeq. der Säure vereinigt sich mit einem Aeq. Glycerin unter Abscheidung von zwei Aeq. Wasser.

2. Zwei Aeq. der Säure vereinigen sich mit einem Aeq. Glycerin unter Abscheidung von 4 Aeq. Wasser.

3. Drei Aeq. der Säure vereinigen sich mit einem Aeq. Glycerin unter Abscheidung von 6 Aeq. Wasser. Dieser Klasse scheinen die in der Natur vorkommenden Glyceride anzugehören.

Die Glyceride zeigen viele Aehnlichkeit mit den zusammengesetzten Aethern; durch Einwirkung der Alkalien werden sie in die Säure und Glycerin zerlegt, ebenso durch concentrirte Salzsäure; mit Ammoniak bilden sie Amide; bei Behandlung mit Alkohol und Chlorwasserstoff entsteht der Aether der Säure und Glycerin wird frei. Die Glyceride der flüchtigen Säure geben bei Destillation mit Weingeist und Schwefelsäure den Aethyläther der flüchtigen Säure. Die meisten zersetzen sich beim Erhitzen unter Bildung von Acroleïn. An der Luft werden viele sauer, indem entweder nur der Wassergehalt derselben wirkt und ein Zerfallen in Glycerin und die Säure veranlasst, oder es findet zugleich Oxydation durch den Sauerstoff der Luft statt. Diese Zersetzung wird zuweilen durch Gegenwart fremder Stoffe beschleunigt. Mit Wasser auf 100⁰ und darüber erhitzt zerlegen sich die Glyceride.

Die Glyceride bilden sich, wenn Glycerin mit den Säuren längere Zeit in verschlossenen Gefässen erhitzt wird (in geringer Menge schon bei gewöhnlicher Temperatur), oder bei Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf eine Mischung des Glycerins mit der Säure, zuweilen auch bei Zersetzung der Aetherart mittelst Glycerin.

§. 538. Glycerinschwefelsäure $C_3 H_8 S_2 O_{12}$. Glycerin wird mit dem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, die mit Wasser verdünnte Mischung mit Kalk neutralisirt nnd das Filtrat zur Krystallisation verdunstet. Aus dem Kalksalz wird mit Oxalsäure die Glycerinschwefelsäure abgeschieden, deren Lösung sich aber selbst beim Verdunsten im leeren Raume zersetzt. Die Salze sind leicht löslich, zerlegen sich beim Behandeln mit Alkalien in Glycerin und schwefelsaure Salze — liefern bei trockner Destillation schweflige Säure, Acrylsäure, Acroleïn und andere Producte. Das Kalksalz $C_3 H_7 Ca S_2 O_{12}$ bildet in Wasser leicht lösliche, farblose Nadeln, die in Alkohol und Aether unlöslich sind und sich bei 140^0—150^0 zersetzen.

§. 539. Glycerinphosphorsäure $C_3 H_9 P O_{12}$. Sie kommt im Eigelb und im Gehirn vor. — Glycerin mischt sich mit fester Phosphorsäure unter Wärmeentwicklung; man verdünnt mit Wasser, sättigt mit Baryt und fällt aus dem Filtrat den Baryt mit Schwefelsäure; die wässrige Lösung der Glycerinphosphorsäure zersetzt sich beim Eindampfen.

Die Salze sind fast alle löslich in Wasser, kaum löslich in Weingeist.

Das Barytsalz $C_3 H_7 Ba_2 P O_{12}$ wird aus wässriger Lösung durch Weingeist gefällt.

Das Kalksalz $C_3 H_7 Ca_2 P O_{12}$ zersetzt sich bei 170^0 noch nicht; in kaltem Wasser ist es leicht, in kochendem sehr wenig löslich; beim Kochen mit Kalkmilch wird es in phosphorsauren Kalk und Glycerin zerlegt.

Das Bleisalz $C_3 H_7 Pb P O_{12}$ ist unlöslich in Wasser.

§. 540. Acetin $C_5 H_{10} O_8$ ($C_2 H_4 O_4 + C_3 H_8 O_6 - 2 HO$). Essigsäure wird mit Glycerin auf 100^0 erwärmt. Schwach ätherartig riechende, neutrale Flüssigkeit; mit wenig Wasser bildet sie eine klare Lösung, die auf Zusatz von mehr Wasser opalisirend wird.

Diacetin $C_7 H_{12} O_{10}$ ($2 C_3 H_4 O_4 + C_3 H_8 O_6 - 4 HO.$). Das Gemisch von Essigsäure und Glycerin wird auf 200^0—275^0 erhitzt. Es ist eine neutrale, dem Essigäther ähnlich riechende Flüssigkeit, die bei -40^0 dickflüssig wird und bei 280^0 ohne Zersetzung siedet; in wenig Wasser löst es sich klar, ein Ueberschuss von Wasser trübt die Lösung.

Triacetin $C_9 H_{14} O_{12}$ ($3 C_2 H_4 O_4 + C_3 H_8 O_6 - 6 H O$). Neutrale riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in verdünntem Weingeist und ohne Zersetzung flüchtig. Das Triacetin entsteht beim Erhitzen der vorigen Verbindung mit überschüssiger Essigsäure auf 250^0.

Im Spindelbaumöl (Evonymus europaeus) soll ein Acetin vorkommen.

§. 541. Butyrin $C_7 H_{14} O_8$ ($C_4 H_8 O_4 + C_3 H_8 O_6 - 2 HO$). Buttersäure und überschüssiges Glycerin lässt man bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 200° mit einander in Berührung. Es ist eine neutrale ölartige, bitter und aromatisch schmeckende Flüssigkeit, die bei — 40° flüssig bleibt, mit wenig Wasser eine klare Lösung, mit mehr Wasser eine Emulsion bildet.

Dibutyrin $C_{11} H_{20} O_{10}$ ($2 C_4 H_8 O_4 + C_3 H_8 O_6 - 4 HO$). Buttersäure wird mit überschüssigem Glycerin auf 275°, oder wässerige Buttersäure mit Glycerin auf 200° erhitzt. Neutrale ölartige bei 320° sich verflüchtigende Flüssigkeit, die in Wasser etwas, in Alkohol und Aether leicht löslich ist; bei — 40° wird sie dickflüssiger. Mit Alkohol und Salzsäure vermischt geht dieses Butyrin schon nach einigen Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in Glycerin und Buttersäureäther über.

Tributyrin $C_{15} H_{26} O_{12}$ ($3 C_4 H_8 O_4 + C_3 H_8 O_6 - 6 HO$). Neutrale, ölartige Flüssigkeit, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser; sie entsteht beim Erhitzen des Dibutyrins auf 240° mit überschüssiger Buttersäure. Diese Glyceride bilden sich auch beim Erwärmen eines Gemisches von Glycerin und Buttersäure mit concentrirter Schwefelsäure; oder wenn man bei gewöhnlicher Temperatur durch das Gemisch von Buttersäure und Glycerin Salzsäuregas leitet. — In der Butter findet sich ein Butyrin (Tributyrin?).

§. 542. Valerin $C_8 H_{16} O_8$ ($C_5 H_{10} O_4 + C_3 H_8 O_6 - 2 HO$). Es bildet sich bei 200°, und ist eine neutrale ölig riechende Flüssigkeit, welche durch Ammoniak langsam in Valeramid verwandelt wird; es löst kleine Mengen Wasser, scheidet sich aber auf Zusatz grösserer Mengen Wasser ab.

Divalerin $C_{13} H_{24} O_{10}$ ($2 C_5 H_{10} O_4 + C_3 H_8 O_6 - 4 HO$). Bei Einwirkung der wasserhaltigen Säure auf Glycerin bei 275° entstehend. Es ist eine neutrale, ölartige, unangenehm riechende, bitter und aromatisch schmeckende Flüssigkeit, die bei — 40° butterartig wird.

Trivalerin $C_{18} H_{32} O_{12}$ ($3 C_5 H_{10} O_4 + C_3 H_8 O_6 - 6 HO$). Neutrale ölartige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; sie entsteht beim Erhitzen des Divalerins mit Valeriansäure auf 220°.

Im Delphinöl findet sich ein Valerin (Trivalerin?).

In der Butter, dem Cocusnussöl u. s. w. kommen nicht näher untersuchte Glyceride der Capronsäure, Caprylsäure und Rutylsäure vor.

§. 543. Trilaurin (Laurostearin) $C_{39} H_{24} O_{12}$ ($3 C_{12} H_{24} O_4 + C_3 H_8 O_6 - 6 HO$). Die Beeren der Lorbeeren werden mit heissem Alkohol ausgezogen, die aus dem Filtrat beim Erkalten sich ausscheidende Masse wird mit kaltem Alkohol gewaschen und mehreremal aus Weingeist umkrystallisirt. Auch aus den Pichurinbohnen kann es dargestellt werden. Aus kleinen Nadeln bestehende glänzend weisse Masse, die in kaltem Alkohol wenig, in heissem und in Aether leicht löslich ist, bei 45° schmilzt und sich leicht verseifen lässt.

§. 544. Trimyristin $C_{45} H_{86} O_{12}$ ($3 C_{14} H_{28} O_4 + C_3 H_8 O_6 - 6 HO$). Muskatbutter wird mit kaltem Alkohol digerirt und das darin Unlösliche aus heissem Aether wiederholt umkrystallisirt. Seidenglänzende krystallinische Masse, in heissem Aether in jedem Verhältniss löslich, weniger in heissem Alkohol.

§. 545. Tripalmitin $C_{51} H_{98} O_{12}$ ($3 C_{16} H_{32} O_4 + C_3 H_8 O_6 - 6 HO$). Es kommt in fast allen Fetten vor. Aus dem Palmöl wird er durch wiederholtes Auspressen desselben, Behandlung des Rückstandes mit kochendem Alkohol, um Palmitinsäure und Oelsäure zu entfernen, und Umkrystallisiren aus Aether dargestellt. Es ist eine aus kleinen Krystallen bestehende Masse, die nach dem Schmelzen wachsartig wieder erstarrt und sich dann leicht pulvern lässt; in kaltem Alkohol ist es wenig löslich, in heissem mehr und in kochendem Aether in jedem Verhältniss. Es besitzt drei Schmelzpunkte, 46°, 61°,7 und 62°,8 und erstarrt wieder bei 45°,5 (siehe Stearin). Bei langdauerndem Erhitzen mit Alkohol und Essigsäure auf 100° wird es unter Freiwerden von Glycerin zersetzt. Durch Erhitzen des Glycerins mit der Palmitinsäure kann diese Verbindung dargestellt werden und ausser-

dem das Palmitin $C_{19} H_{38} O_8$ ($C_{16} H_{32} O_4 + C_3 H_8 O_6 - 2 HO$) schmelzbar bei 58°, erstarrend bei 45° und das Dipalmitin $C_{35} H_{68} O_{10}$ ($2 C_{16} H_{32} O_4 + C_3 H_8 O_6 - 4 H O$), schmelzbar bei 59°, erstarrend bei 45°.

Die entsprechenden Verbindungen der Margarinsäure sind Gemenge von Palmitin mit Stearin.

§. 546. Tristearin $C_{57} H_{110} O_{12}$ ($3 C_{18} H_{36} O_4 + C_3 H_8 O_6 - 6 H O$). Es ist ein Bestandtheil fast aller Fette. Geschmolzenes Fett wird in einem verschlossenen Gefässe mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung von dem zurückbleibenden noch unreinen Stearin abgegossen, welches mehreremal aus heissem Aether umkrystallisirt wird. Das Stearin krystallisirt in pulverisirbaren Blättchen, die nach dem Schmelzen zu einer wachsähnlichen Masse erstarren. In Alkohol und Aether ist es in der Kälte wenig, in der Wärme leicht löslich. Der Schmelzpunkt scheint 63° zu sein. Wird ein oder zwei Grad darüber erhitzt, so erstarrt es in der Regel zwei Grad unter diesem Punkt (bei 61°); erhitzt man es aber vier oder noch mehr Grade über den Schmelzpunkt, so erstarrt es erst 12°,2 oder 12°,8 unter diesem Punkt (bei 51°): dieses bei 51° erstarrende Stearin schmilzt wieder bei 53°, aber nach nochmaligem Erstarren erst wieder bei dem ursprünglichen Schmelzpunkt (d. h. bei 63°). Endlich besitzt das Stearin, welches nur etwa zwei Grade über 63° erhitzt ist, und welches bei 61° wieder langsam erstarrt, einen noch höheren Schmelzpunkt, der bei 66°,5 liegt; das aus Aether krystallisirte Stearin soll diesen höchsten Schmelzpunkt besitzen.

Beim Kochen mit einer weingeistigen Lösung von Natriumalkoholat geht das Stearin in stearinsaures Natron und Stearinsäureäther über; eine Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol greift das Stearin nicht an. — Chlor und Brom bilden mit dem Stearin Substitutionsprodukte.

Das Tristearin wird künstlich dargestellt durch Erhitzen des Monostearins mit Stearinsäure auf 270°.

Stearin $C_{18} H_{42} O_8$ ($C_{36} H_{36} O_4 + C_3 H_8 O_6 - 2 H O$). Gleiche Theile Stearinsäure und Glycerin werden auf 200° erhitzt. Feine weisse concentrisch vereinigte Nadeln, die bei 61° schmelzen, bei 60° erstarren, und im leeren Raum sich ohne Zersetzung sublimiren lassen; in kaltem Aether sind sie sehr wenig löslich. — Das Stearin zerlegt sich in Stearinsäure und Glycerin, wenn es sehr lange mit Salzsäure auf 100° erhitzt wird; ein Gemisch von Alkohol und Essigsäure zersetzt es nicht bei dieser Temperatur.

Distearin $C_{39} H_{76} O_{10}$ ($2 C_{18} H_{36} O_4 + C_3 H_8 O_6 - 4 H O$). Gleiche Theile Stearinsäure und Glycerin werden sehr lange auf 100° erhitzt. Weisse Masse, aus mikroscopischen Blättchen bestehend, bei 58° schmelzend, bei 55° wieder fest werdend. — Das Distearin entsteht auch in kürzerer Zeit, wenn Stearinsäure mit Glycerin auf 275°, oder Monostearin mit Stearinsäure auf 270°, oder das Tristearin mit Glycerin auf 200° erhitzt wird.

Die Glyceride der Arachinsäure sind noch nicht untersucht.

§. 547. Chlorhydrin $C_6 H_7 Cl O_4 = (H Cl + C_3 H_8 O_6 - 2 H O)$. Mit Salzsäuregas gesättigtes Glycerin wird längere Zeit auf 100° erhitzt; man sättigt das Produkt mit kohlensaurem Kali und zieht mit Aether aus, der beim Verdunsten des Chlorhydrin als neutrales, bei 227° siedendes Oel zurücklässt; es besitzt einen ätherischen, erfrischenden Geruch, schmeckt erst heiss, dann stechend und ist mit Wasser mischbar; bei — 35° bleibt es flüssig. Salpetersaures Silberoxyd giebt nicht sogleich eine Fällung damit; Bleioxyd zersetzt es langsam.

Dichlorhydrin $C_3 H_6 Cl_2 O_2 = (2 H Cl + C_3 H_8 O_6 - 4 H O)$. Die Lösung des Glycerins in rauchender Salzsäure wird einige Zeit bei 100° erhalten und zur Reinigung wie beim Chlorhydrin verfahren. Neutrales, ätherisch riechendes Oel, das bei 178° siedet, bei — 35° nicht fest wird und beim Behandeln mit Kalilauge schon in der Kälte Krystalle von Chlorkalium absetzt.

Epichlorhydrin $C_3 H_5 Cl O_2$ ($H Cl + C_3 H_8 O_6 - 4 H O$). Dichlorhydrin wird mit Salzsäuregas und mit rauchender Salzsäure längere Zeit auf 100° erhitzt. Dem Chloräthyl ähnlich riechendes Oel, das zwischen 120° und 130° siedet.

§. 548. Jodhydrin $C_6 H_{11} JO_6$ ($2 C_3 H_8 O_6 + HJ - 6 HO$). Mit Jodwasserstoffgas gesättigtes Glycerin wird längere Zeit auf 100° erhitzt und das Produkt mit Kali und Aether behandelt. Goldgelbe syrupartige Flüssigkeit, löst $\frac{1}{5}$ Vol. Wasser, wird selbst gelöst von Weingeist und Aether, aber nicht von Wasser. Das Jodhydrin ist nicht flüchtig. — Mit Kali bei 100° behandelt entstehen Jodkalium, eine dem Glycerin sehr ähnliche Substanz und eine in Aether lösliche, ziemlich flüchtige Flüssigkeit, deren Zusammensetzung $C_3 H_5 O_3$ (?) sein soll.

§. 549. Diäthylin $C_7 H_{16} O_6$ ($C_3 H_8 O_6 + 2 C_2 H_6 O_2 - 4 HO$). Glycerin wird mit Bromäthyl und überschüssigem Kali längere Zeit auf 100° erhitzt; man erhält zwei Schichten, von welchen die obere bei der Destillation das Diäthylin liefert. — Es ist ein farbloses, schwach ätherartig, etwas nach Pfeffer riechendes Oel, das bei 191° siedet, bei — 40° nicht fest wird und in Wasser unlöslich ist. Mit Schwefelsäure und Buttersäure destillirt geht Buttersäure-Aethyläther über.

Acroleïn (Aldehyd der Acrylsäure?) $C_3 H_4 O_2$.

§. 550. Es entsteht bei trockner Destillation des Glycerins und der Glyceride und wenn Glycerin mit Phosphorsäureanhydrid, saurem schwefelsaurem Kali u. s. w. erhitzt wird.

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_3 H_8 O_6} - 4 HO = \underset{\text{Acroleïn.}}{C_3 H_4 O_2}.$$

Glycerin und saures schwefelsaures Kali werden mit Sand gemengt — um das Aufschäumen zu verhüten — und in einer Retorte der Destillation unterworfen; die Vorlage muss luftdicht mit der Retorte verbunden und mit einem Ableitungsrohr versehen sein, welches die nicht condensirten Substanzen in den Schornstein führt. Das Acroleïn sammelt sich in der gut gekühlten Vorlage als eine ölige, auf einer Wasserschicht schwimmende Flüssigkeit an; man neutralisirt mit Bleioxyd, rectificirt aus dem Wasserbade und das Destillat noch einmal über Chlorcalcium. Die Apparate müssen bei allen Operationen mit Kohlensäuregas gefüllt werden.

Das Acroleïn ist eine farblose, brennend schmeckende Flüssigkeit, deren Dampf die Augen und den Schlund stark angreift, die bei 52° siedet und deren Dampfdichte 1,897 ist; es brennt mit leuchtender Flamme. Von 40 Thle. Wasser und von weniger Aether wird es gelöst. Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen verwandelt es sich bald in eine flockige Masse, Disacryl, oder in eine harzige Substanz, Disacrylharz; dieselbe Umwandlung geht unter Wasser vor sich, das dann Acrylsäure, Essigsäure und Ameisensäure enthält.

Das Disacryl ist ein geruchloses und geschmackloses, amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, den Säuren, Alkalien, in Schwefelkohlenstoff, den Fetten und flüchtigen Oelen; in schmelzendem Kalihydrat löst es sich langsam.

Das Disacrylharz ist ein weisses Pulver, das bei 100° schmilzt und zu einer durchsichtigen Masse erstarrt; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und den wässrigen Alkalien und wird durch Säuren aus der alkalischen Lösung wieder gefällt. Die weingeistige Lösung röthet Lackmus und giebt mit Bleisalzen, Kupfersalzen u. s. w. Niederschläge.

Kaustische Alkalien wirken kräftig auf das Acroleïn ein, der heftige Geruch verschwindet, es tritt ein aromatischer nach Zimmt an dessen Stelle und ein Harz wird abgeschieden.

Die ätherische Lösung des Acroleïns scheidet auf Zusatz von Ammoniak eine geruchlose, weisse, amorphe Substanz ab.

An der Luft geht das Acroleïn unter Sauerstoff-Aufnahme in Acrylsäure über; mit Silberoxyd entsteht dieselbe Säure unter Abscheidung von metallischem Silber; Salpetersäure bildet ebenfalls Acrylsäure.

Concentrirte Schwefelsäure verkohlt es schon in der Kälte unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Chlor und Brom entwickeln Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff und es wird ein schweres Oel abgeschieden.

Acrylsäure $C_3H_4O_4$.

§. 551. Diese Säure wird durch Oxydation aus dem Acroleïn erhalten. — Acroleïn wird in einer mit Vorlage versehenen Retorte mit Silberoxyd zusammengebracht; unter Wärmeentwicklung wird Silber ausgeschieden, acrylsaures Silberoxyd bleibt in Lösung und ein Theil des Acroleïns destillirt über; dieses Destillat wird wieder auf den Rückstand in der Retorte gegossen. Das trockne acrylsaure Silberoxyd zerlegt man in einer mit Eis umgebenen Röhre durch Schwefelwasserstoffgas.

Angenehm sauer, etwas nach Essig riechende Flüssigkeit, die bei 0° nicht fest und über 100° siedet; mit Wasser ist sie in allen Verhältnissen mischbar. — Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure sind ohne Einwirkung auf die Acrylsäure, durch Salpetersäure und durch Kalihydrat wird sie in Essigsäure und Ameisensäure verwandelt,

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{C_3H_4O_4} + 2HO + 2O = \underset{\text{Ameisensäure}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_4}$$

Die acrylsauren Salze sind mit Ausnahme des Silbersalzes leicht löslich; sie zersetzen sich beim Aufbewahren und gehen in essigsaure Salze über.

Acrylsaures Natron $C_3H_3NaO_4 + 5$ aq. Kleine, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Acrylsaurer Baryt trocknet zu einer gummigen Masse ein.

Acrylsaures Silberoxyd $C_3H_3AgO_4$. Weisse, seidenglänzende, dem essigsauren Silberoxyd ähnliche Nadeln; die bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 100° rasch am Lichte sich schwärzen; über 100° erhitzt verpuffen sie schwach.

Wird die Acrylsäure oder ein acrylsaures Salz mit Weingeist und Schwefelsäure destillirt, so entsteht der Acrylsäureäther, der aber stark mit Ameisensäureäther und Essigsäureäther vermengt ist.

Angelicagruppe.

§. 552. Das Radical dieser Gruppe hat die Zusammensetzung $C_5H_7O_2$. Von den Verbindungen sind nur die Säure und das Anhy-

drid bekannt; ausserdem findet sich im römischen Camillenöl ein Stoff, welcher der Aldehyd dieser Gruppe zu sein scheint.

§. 553. Römisch-Camillenöl. Es wird aus den Blüthen von Anthemis nobilis gewonnen; es ist grünlich, schwach sauer und riecht angenehm; bei 160⁰ beginnt es zu sieden, die Temperatur steigt aber allmälig auf 180⁰ — 190⁰, wobei ein grosser Theil der Flüssigkeit übergeht, zuletzt erhebt sie sich auf 210⁰. Die Bestandtheile des Oels sind eine sauerstoffhaltige Verbindung von der Zusammensetzung des Aldehyds der Angelicasäure, $C_5 H_8 O_2$, und ein nach Citronen riechender Kohlenwasserstoff, $C_{10} H_{16}$, der bei 175⁰ siedet. Mit den sauren schwefligsauren Alkalien geht das Römisch-Camillenöl keine Verbindung ein. Wässriges Kali verändert es nicht; mit Kalihydrat gelinde erwärmt, entsteht eine gelatinöse Masse, aus welcher Wasser wieder das unveränderte Oel abscheidet; erhitzt man stärker, so wird aus dem sauerstoffhaltigen Bestandtheil unter Wasserstoffentwicklung Angelicasäure gebildet,

$$C_5 H_8 O_2 + KHO_2 = C_5 H_7 KO_4 + 2H.$$

Angelica-aldehyd. — Angelica-saures Kali.

Angelicasäure $C_5 H_8 O_4$.

§. 554. Diese Säure wird ausser durch Einwirkung des Kalihydrats auf Römisch-Camillenöl auch aus der Angelicawurzel gewonnen; wahrscheinlich findet sie sich noch in andern Umbelliferen.

Angelicawurzel wird mit Kalkmilch ausgekocht, das Filtrat nach der Concentration mit Schwefelsäure destillirt, das Destillat mit kohlensaurem Natron übersättigt und im Wasserbade zur Trockne gebracht; destillirt man den trocknen Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, so gehen Valeriansäure, Essigsäure und Angelicasäure über, welche letztere sich theils im Halse der Retorte, theils aus der Valeriansäure bei starkem Abkühlen abscheidet. — Wird Römisch-Camillenöl mit Kalihydrat vorsichtig erhitzt, so tritt ein Punkt ein, wo die Temperatur rasch steigt und die Reaction auch nach Entfernung des Feuers sich vollendet; man löst dann in Wasser, hebt das aufschwimmende Oel ab und gewinnt aus der kalischen Lösung durch Destillation mit Schwefelsäure die Angelicasäure.

Sie krystallisirt in langen, farblosen Prismen, schmeckt stechend sauer und riecht eigenthümlich aromatisch. Sie schmilzt bei 45⁰, erstarrt wieder krystallinisch und destillirt bei 190⁰ ohne Zersetzung; in kaltem Wasser ist sie wenig, in kochendem Wasser, in Alkohol, Aether, Terpentinöl und den fetten Oelen leicht löslich. — Mit überschüssigem Kalihydrat erhitzt, geht sie unter Wasserstoffentwicklung in Essigsäure und Propionsäure über.

$$C_5 H_8 O_4 + 4 H O = C_2 H_4 O_4 + C_3 H_6 O_4 + 2 H.$$

Angelicasäure. — Essigsäure. — Propionsäure.

Die Salze sind in der Regel leicht löslich und einige verlieren beim Verdunsten ihrer Lösungen Säure.

Angelicasaures Ammoniak ist löslich in Wasser und Alkohol.

Angelicasaures Kali. In Wasser und Weingeist lösliche Blättchen.

Angelicasaures Natron. Krystallisirbares, zerfliessliches und in Alkohol lösliches Salz.

Angelicasaurer Kalk $C_5 H_7 Ca O_4 + 2$ aq. Glänzende Blättchen, die bei 200° das Krystallwasser verlieren.

Angelicasaures Eisenoxyd und Kupferoxyd sind Niederschläge.

Angelicasaures Bleioxyd $C_5 H_7 Pb O_4$. Weisser Niederschlag, aus heissem Wasser in Warzen anschiessend, in gelinder Wärme unter Säureverlust schmelzend.

Angelicasaures Silberoxyd $C_5 H_7 Ag O_4$. Weisser, in vielem Wasser löslicher Niederschlag. Aus der Lösung des Silberoxyds in heisser Angelicasäurelösung, so dass diese nicht vollständig gesättigt wird, setzt es sich in kleinen Krystallen ab. Die neutrale Lösung entwickelt beim Abdampfen Säure, und scheidet ein basisches Salz in Blättchen aus.

§. 555. Angelicasäure-Aethyläther wird durch Destillation des Natronsalzes mit Weingeist und Schwefelsäure dargestellt. Er ist eine nach gefaulten Aepfeln riechende Flüssigkeit, deren Dampf zum Husten reizt und Kopfschmerzen verursacht; in Wasser ist er löslich, wird aber durch Kochsalz aus der Lösung abgeschieden.

Angelicasäureanhydrid $C_{10} H_{14} O_6$.

§. 556. Auf angelicasaures Kali lässt man Phosphoroxychlorid einwirken, wäscht das Produkt mit verdünnter Sodalösung aus und reinigt dasselbe durch Lösen in Aether. — Es ist ein neutrales farbloses Oel, schwerer als Wasser und in der Kälte schwach riechend; von Wasser wird es langsam in die Säure übergeführt. Bei 280° destillirt ein grosser Theil des Anhydrids über, der Rest zersetzt sich.

Angelicasäure-Essigsäureanhydrid

$$C_7 H_{10} O_6 \left(\begin{matrix} C_5 H_7 O_2 \\ C_2 H_3 O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \Big).$$

Chloracetyl lässt man auf angelicasaures Kali einwirken. Dem Angelicasäureanhydrid ähnlich riechendes Oel, das schwerer als Wasser ist und von demselben langsam in Angelicasäure und Essigsäure übergeführt wird.

§. 557. Moringasäure $C_{15} H_{28} O_4$. Sie soll im Bensamen (Moringa aptera) vorkommen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie ein farbloses Liquidum, von schwachem Geruch und fadem Geschmack; bei 0° wird sie fest; in Alkohol ist sie selbst in der Kälte leicht löslich.

Hypogäsäure (Physetölsäure) $C_{16} H_{30} O_4$.

§. 558. Sie ist bis jetzt nur in dem Erdnussöl und in einem aus dem Kopfe von Physeter macrocephalus ausgeflossenem Oele nachgewiesen.

Die aus dem Erdnussöl ausgeschiedenen fetten Säuren werden in Weingeist gelöst, mit essigsaurer Magnesia und Ammoniak ausgefällt und das Filtrat wird mit Ammoniak und Bleizucker versetzt. Der nach einigen Tagen gesammelte Niederschlag wird nach dem Auspressen mit Aether behandelt, und die ätherische Lösung des Bleisalzes mit überschüssiger Salzsäure zersetzt. Die ätherische Lösung enthält die Hypogäsäure, welche durch Umkrystallisiren aus Weingeist bei niederer Temperatur gereinigt wird.

Farblose, krystallinische Masse, bei 34⁰ — 35⁰ schmelzend, in Alkohol und Aether leicht löslich, an der Luft gelblich werdend und einen ranzigen Geruch annehmend; die so veränderte Säure krystallisirt schwierig.

Hypogäsaurer Baryt $C_{16} H_{29} Ba O_4$. Weisser, körniger Niederschlag, der durch eine alkoholische Lösung von essigsaurem Baryt in eine überschüssiges Ammoniak enthaltende Lösung der Hypogäsäure hervorgebracht wird; beim Erhitzen löst er sich und scheidet sich beim Erkalten wieder körnig krystallinisch ab.

Hypogäsaures Kupferoxyd $C_{16} H_{29} Cu O_4$. Wird wie das Barytsalz dargestellt. In niederer Temperatur scheidet es sich als körnig krystallinische blaue Verbindung ab, die in Alkohol ziemlich leicht löslich ist und bei 75⁰ zusammensintert.

§. 559. Hypogäsäure-Aethyläther $C_{16} H_{29} (C_2 H_5) O_4$. — Salzsäuregas wird in die alkoholische Lösung der Säure geleitet. — Gelblich gefärbtes, geruchloses Oel, nicht flüchtig, schwerer als Wasser, leichter als Alkohol, in Wasser nicht, in Alkohol sehr schwer löslich.

Oelsäure $C_{18} H_{34} O_4$.

§. 560. Sie ist in den meisten Fetten enthalten und zwar in um so grösserer Menge, je dünnflüssiger diese sind.

Man stellt durch Digestion des Olivenöls, Mandelöls u. s. w. mit Bleioxyd ein Bleipflaster dar, das nach dem Auswaschen mit Aether ausgezogen wird; dieser löst nur das ölsaure Bleioxyd, welches man mit Salzsäure zerlegt und die vom Chlorblei abgegossene ätherische Lösung der Oelsäure verdunstet; die so dargestellte Oelsäure enthält noch Zersetzungsprodukte, welche durch den Einfluss des Sauerstoffs der Luft entstanden sind; bei einer Kälte von — 6⁰ bis — 7⁰ erstarrt die reine Oelsäure und diese flüssig bleibenden Oxydationsprodukte können abgepresst werden; durch nochmalige Wiederholung derselben Operation erhält man sie vollkommen rein; oder man löst die unreinen Säuren in Ammoniak, fällt mit Chlorbarium ölsauren Baryt, den man durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist reinigt und endlich in einem verschliessbaren Gefäss mit Weinsäure zerlegt.

Die reine Oelsäure ist über + 14° eine farblose ölige Flüssigkeit, ohne Geruch und Geschmack und ohne Wirkung auf Lackmus, selbst in alkoholischer Lösung; bei + 4° erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse und aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich in der Kälte in feinen Nadeln ab. Die feste Oelsäure ändert sich nicht an der Luft, die flüssige absorbirt rasch Sauerstoff, färbt sich braun, nimmt einen ranzigen Geruch und scharfen Geschmack an und röthet Lackmus. — Bei der Destillation zersetzt sich die Oelsäure in Kohlenwasserstoffe, Kohlensäure, Essigsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Sebacylsäure und Kohle.

Die Sebacylsäure wird nicht aus den übrigen fetten Säuren (Palmitinsäure, Stearinsäure u. s. w.) und auch nur aus der noch nicht zu stark durch Sauerstoff veränderten Oelsäure erhalten.

Salpetrige Säure und schweflige Säure führen die Oelsäure in die isomerische Elaïdinsäure über; von concentrirter Salpetersäure wird sie heftig angegriffen unter Bildung von Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure und Lipinsäure, und von Essigsäure, Propionsäure u. s. w. bis hinauf zur Caprinsäure. — Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerlegt sie sich in Palmitinsäure und Essigsäure,

$$C_{18}H_{34}O_4 + 2\,KHO_2 = C_{16}H_{31}KO_4 + C_2H_3KO_4 + 2\,H$$

Oelsäure — Palmitinsaures Kali. — Essigsaures Kali.

Chlor verwandelt die Oelsäure in die Chlorölsäure $C_{18}H_{32}Cl_2O_4$, eine braune, ölige Flüssigkeit, die bei 190° anfängt zu sieden. — Brom bildet die Bromölsäure $C_{18}H_{32}Br_2O_4$, ebenfalls ein braunes, öliges Liquidum, das bei 200° anfängt zu sieden.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Oelsäure, durch Wasser wird sie wieder abgeschieden. Beim vorsichtigen Vermischen des kalt gehaltenen Olivenöls mit dem halben Gewicht Schwefelsäure entsteht eine dicke Masse, welche Glycerinschwefelsäure (§. 538), Sulfoölsäure und Sulfomargarinsäure enthalten soll; verdünnt man mit Wasser, so scheiden sich die letzteren beiden Säuren ölförmig an der Oberfläche ab, die Trennung derselben ist noch nicht gelungen. Sie sind löslich in Alkohol und Wasser, aber nicht in verdünnten Säuren; mit den Alkalien bilden sie lösliche, mit den übrigen Basen unlösliche Salze. In Berührung mit Wasser werden die Säuren zersetzt, in der Kälte scheidet sich Metaölsäure, und beim Erwärmen der abgegossenen Flüssigkeit Hydroleïnsäure ab. Beide sind ölig, unlöslich in Wasser, sehr löslich in Aether und die Metaölsäure kaum löslich in Alkohol, während die Hydroleïnsäure leicht löslich darin ist. Bei trockner Destillation sollen sie ausser Kohlensäure vorzüglich Hexylen (§. 453) und Nonylen (§. 480) liefern.

Von den Salzen der Oelsäure sind die neutralen mit alkalischen Basen löslich in Wasser und werden durch andre Salze aus deren Lösung abgeschieden. Die übrigen Salze lösen sich in der Kälte in Alkohol und Aether.

Oelsaures Ammoniak. Oelsäure bildet mit Ammoniak eine gelatinöse Masse, die sich in kaltem Wasser löst und beim Kochen Ammoniak verliert.

Oelsaures Kali. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibt es als weisse, zerreibliche Masse zurück, die an feuchter Luft zerfliesst, mit 4 Thle.

Wasser eine dicke Lösung giebt und durch mehr Wasser zerlegt wird unter Abscheidung eines sauren gelatinösen Salzes; letzteres ist in kaltem Alkohol löslich.

Oelsaures Natron. Es krystallisirt aus einer Lösung in absolutem Alkohol und ist nicht zerfliesslich.

Oelsaurer Baryt $C_{18} H_{33} Ba O_4$. Leichtes, krystallinisches Pulver, bei 100° nicht schmelzend; die durch Einfluss des Sauerstoffs schon veränderte Oelsäure bildet ein unter 100° schmelzendes Barytsalz.

Oelsaurer Strontian und Kalk sind pulvrige Verbindungen.

Oelsaure Magnesia bildet durchsichtige, schon zwischen den Fingern erweichende Körner.

Oelsaures Zinkoxyd; Nickeloxyd, Kobaltoxyd und Kupferoxyd sind Niederschläge.

Oelsaures Bleioxyd $C_{18} H_{33} Pb O_4$. Die Lösung des Natronsalzes wird mit Bleizucker gefällt; der getrocknete Niederschlag ist ein weisses Pulver, das bei 80° schon schmilzt; von kaltem Aether wird es langsam, von heissem leicht gelöst. Beim Kochen der Oelsäure mit überschüssigem basisch essigsaurem Bleioxyd entsteht ein bei 20° weiches, basisch ölsaures Bleioxyd.

Oelsaures Silberoxyd zersetzt sich sehr rasch.

§. 561. Oelsäure-Methyläther $C_{18} H_{33} (C H_3) O_4$ ist ölförmig.

Oelsäure-Aethyläther $C_{18} H_{33} (C_2 H_5) O_4$. Er ist farblos, löslich in Alkohol und nicht ohne Zersetzung flüchtig.

§. 562. Oleïn. Es macht den flüssigen Theil der meisten Fette aus. Zur Darstellung wird Olivenöl mit concentrirter Natronlauge sehr gelinde erwärmt, welche nur das Stearin und Palmitin zersetzt, und das Oleïn von der Seife abgepresst. — Im reinen Zustande muss es farblos sein, in der Regel ist es durch den Sauerstoff der Luft gelb gefärbt; es ist geruchlos, unlöslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol und Aether. — Bei trockner Destillation liefert es unter andern Produkten Acroleïn und Sebacylsäure. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in Sulfoölsäure und Glycerin-Schwefelsäure. Chlor und Brom bilden mit dem Oleïn Substitutionsprodukte. Salpetrige Säure führt es in Elaïdin über. Das natürlich vorkommende Oleïn ist Trioleïn $C_{57} H_{104} O_{12}$ $(3\ C_{18} H_{34} O_4 + C_3 H_8 O_6 - 6\ H O)$, das auch künstlich dargestellt werden kann.

Monoleïn $C_{21} H_{40} O_8$ $(C_{18} H_{34} O_4 + C_3 H_8 O_6 - 2\ H O)$ entsteht durch directe Vereinigung der Oelsäure mit Glycerin oder wenn man eine Mischung von Oelsäureäther, Glycerin und Salzsäure auf 100° erhitzt. Es ist ein bei + 15° fest werdendes Oel, das im leeren Raume ohne Zersetzung verflüchtigt werden kann und durch Bleioxyd nur schwierig zersetzt wird.

Dioleïn $C_{39} H_{72} O_{10}$ $(2\ C_{18} H_{34} O_4 + C_3 H_8 O_6 - 4\ H O)$. Trioleïn wird mit Glycerin längere Zeit bei 100° erhalten. Es krystallisirt bei 15°.

§. 563. Elaïdinsäure $C_{18} H_{34} O_4$. Durch Oelsäure leitet man salpetrige Säure, wäscht die erstarrte Masse mit Wasser aus und krystallisirt aus heissem Weingeist um; oder man zersetzt ölsauren Baryt mit rauchender Salpetersäure, und reinigt die abgeschiedene Elaidinsäure wie angegeben ist. Aus weingeistiger Lösung setzt sie sich in Blättchen ab, die in Aether, aber nicht in Wasser löslich sind und bei 44° — 45° schmelzen. Längere Zeit auf 65° erhalten, nimmt sie Sauerstoff aus der Luft auf, bleibt flüssig beim Erkalten, und wird auch durch salpetrige Säure nicht wieder fest. Bei der Destillation verflüchtigt sich ein grosser Theil der Elaidinsäure unzersetzt; beim Schmelzen

mit Kalihydrat geht sie unter Wasserstoffentwicklung in Palmitinsäure und Essigsäure über.

Die Salze sind wie die ölsauren Salze zusammengesetzt.

Elaidinsaures Ammoniak. In Aether etwas lösliche Blättchen.

Elaidinsaures Kali krystallisirt in Blättchen.

Elaidinsaures Natron. Grosse, glänzende Blätter, aus deren alkoholischer Lösung Wasser ein saures Salz abscheidet.

Elaidinsaurer Baryt, elaidinsaures Bleioxyd und Silberoxyd, $C_{18}H_{33}AgO_4$, sind weisse Niederschläge.

§. 564. Elaidinsäure-Methyläther $C_{18}H_{33}(CH_3)O_4$. Eine ölige Flüssigkeit, die beim Kochen der Elaidinsäure mit Holzgeist und Schwefelsäure sich bildet.

Elaidinsäure-Aethyläther $C_{18}H_{33}(C_2H_5)O_4$. Er wird durch Erhitzen von Weingeist, Elaidinsäure und Schwefelsäure, oder durch Behandlung der alkoholischen Elaidinsäurelösung mit Salzsäuregas erhalten. — Oelige Flüssigkeit, die in Aether in jedem Verhältniss, in 8 Thln. Weingeist und nicht in Wasser löslich ist; bei 310° destillirt sie ohne Zersetzung.

§. 565. Elaidin. Es bildet sich aus dem Olein durch Einwirkung der salpetrigen Säure. Das aus Olivenöl dargestellte noch Palmitin u. s. w. enthaltende Elaidin löst man in Aether und setzt die Lösung einer Temperatur von 0° aus; es scheidet sich bei 32° schmelzendes dem Stearin gleichendes Elaidin ab, das in Aether leicht, in Alkohol kaum löslich ist.

§. 566. Doeglingsäure $C_{19}H_{36}O_4$. In dem Thran des Doeglings (Balaena rostrata) findet sich diese Säure und wie es scheint nicht als Glycerid, sondern in Verbindung mit einem Alkoholradical, als zusammengesetzter Aether; der Alkohol ist vielleicht $C_{12}H_{26}O_2$. — Die Doeglingsäure wird von den übrigen zugleich im Doeglingthran vorkommenden fetten Säuren durch Behandlung der Bleisalze mit Aether gewonnen, worin das doeglingsaure Bleioxyd löslich ist. Die daraus abgeschiedene Doeglingsäure ist flüssig unter + 16°, erstarrt einige Grade über 0° und löst sich leicht in Alkohol.

§. 567. Erucasäure (Brassicasäure) $C_{22}H_{42}O_4$. Sie findet sich im schwarzen und weissen Senfsamen und in dem Samen von Brassica campestris olifera. — In den aus diesen Samen gepressten Oelen ist ausserdem noch eine flüssige Säure, wahrscheinlich Oelsäure, von der man die Erucasäure trennt, indem erst die Bleisalze dargestellt und diese mit Aether behandelt werden; das zurückbleibende erucasaure Bleioxyd zerlegt man mit weingeistiger Salzsäurelösung.

Die Erucasäure krystallisirt aus Alkohol und glänzenden Nadeln und schmilzt bei 34°.

Das Natronsalz ist löslich in Alkohol.

Das Barytsalz $C_{22}H_{41}BaO_4$ wird in weissen Flocken durch essigsauren Baryt aus der weingeistigen Lösung des Natronsalzes gefällt.

Das Bleisalz $C_{22}H_{41}PbO_4$ ist ein weisser Niederschlag.

Das Silbersalz $C_{22} H_{41} Ag O_4$ ist ein käsiger, am Licht sich bald färbender Niederschlag.

Natürlich vorkommende Fette.

§. 568. Die in dem Thier- und Pflanzenreich vorkommenden Fette sind in der Regel Gemenge von Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure u. s. w. Bei den Thieren finden sich die Fette im Zellgewebe, namentlich unter der Haut, auf den Muskeln und um die Eingeweide herum in grösserer Menge abgeschieden; bei den Pflanzen finden sie sich fast immer in dem Samen, seltener im Fleisch (Oliven). Zur Darstellung aus den thierischen Substanzen werden diese erst möglichst zerkleinert und dann entweder nur mit Wasser, oder besser mit sehr verdünnter Schwefelsäure — welche die das Fett einschliessenden Häute zerstört — erhitzt; das geschmolzene Fett steigt an die Oberfläche und wird abgeschöpft. — Die fetthaltigen Stoffe des Pflanzenreichs werden bei gewöhnlicher Temperatur oder zwischen erhitzten Platten ausgepresst, oder auch die zerquetschten Stoffe mit Wasser gekocht und das Oel abgehoben. — Zu wissenschaftlichen Untersuchungen gewinnt man häufig das Fett aus fettarmen Substanzen durch Ausziehen mit Aether.

Die zur Erleuchtung dienenden Oele müssen von gewissen fremdartigen Stoffen befreit (raffinirt) werden, welche eine Verkohlung des Dochtes veranlassen; diese Reinigung wird durch Vermischung mit 2 — 3 pCt. concentrirter Schwefelsäure und Einleiten von Wasserdämpfen bewerkstelligt; die Schwefelsäure verbindet sich mit den Beimengungen und scheidet sich am Boden des Gefässes als dickflüssige Masse zugleich mit dem Wasser ab.

Die vollkommen reinen Fette sind farblos, ohne Geruch und Geschmack und ohne Reaction auf Pflanzenfarben; gewöhnlich sind sie jedoch etwas gefärbt durch Beimengungen fremder Stoffe und besitzen dann auch Geruch und Geschmack; oder es hat eine theilweise Zersetzung unter Abscheidung von Glycerin und einer fetten Säure stattgefunden und diese, wenn sie zu den flüchtigen gehört, Buttersäure, Capronsäure u. s. w. theilt dem Fette besondern Geruch und saure Reaction mit (Ranzigwerden der Fette); die Consistenz der Fette ist sehr verschieden; einige sind bei —20° noch flüssig (Leinöl) während andere erst über 80° schmelzen (Zuckerrohrwachs). Auf Zeug, Papier, Holz u. s. w. erzeugen sie eigenthümliche Flecke, sogenannte Fettflecke.

In Wasser sind sie sehr wenig löslich und lösen selbst Wasser auch nur in sehr geringer Menge auf; in kaltem Weingeist sind sie, mit Ausnahme des Ricinusöls ebenfalls sehr wenig löslich, mehr in heissem Weingeist und leicht in Aether und den flüchtigen Oelen.

Die vollkommen reinen Oele halten sich bei Abschluss der Luft unverändert, viele nehmen jedoch an der Luft Sauerstoff auf, und reagiren dann sauer, oder es wirkt nur der Wassergehalt der Atmosphäre ein und bewirkt eine Zerlegung in Glycerin und in fette Säuren; die unreinen Säuren, z. B. die Oele, noch gemengt mit den Stoffen, welche sie im Samen begleiten, zerlegen sich schnell, auch in verschlossenen Gefässen, in Glycerin und in fette Säuren; die Beimengungen wirken hier wie Fermente. — Eine besondere Klasse von Oelen, die sogenannten trocknenden Oele, nehmen an der Luft rasch Sauerstoff auf und werden immer dickflüssiger, zuletzt fest; sie enthalten eine eigenthümliche noch nicht genau untersuchte Oelsäure.

Die Fette sind nicht ohne Zersetzung flüchtig; die meisten vertragen eine Temperatur von 260°—300° ohne sich wesentlich zu verändern, bei stärkerem Erhitzen tritt Sieden und gleichzeitig Zersetzung ein; die Zersetzungsproducte sind: Kohlensäure, gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe, fette Säuren, wie Stearinsäure, Palmitinsäure, Buttersäure, Essigsäure u. s. w., ferner Sebacylsäure, von Zersetzung der Oelsäure und Acroleïn, von Zersetzung des Glycerins herrührend. Bei raschem Erhitzen in verschlossenen Gefässen treten fast nur Gase auf, die mit hell leuchtender Flamme brennen (Leuchtgas aus Oel).

Die Oele lösen Schwefel und Phosphor in geringer Menge auf und lassen sich mit Chlorschwefel, Chlorphosphor und Schwefelkohlenstoff mischen. — Von den Alkalien und kohlensauren Alkalien, von den alkalischen Erden und einigen

Metalloxyden, wie Bleioxyd und Zinkoxyd, werden die Fette zerlegt in Glycerin und Salze der fetten Säuren (Seifenbildung und Pflasterbildung). Mit kaustischem Ammoniak bilden sie Amide. Concentrirte Schwefelsäure mischt sich mit ihnen unter Wärmeentwicklung und Bildung von Glycerinschwefelsäure, Sulfoölsäure u. s. w.; beim Erhitzen tritt schweflige Säure auf.

Die Reaction der concentrirten Salpetersäure mit den Fetten ist so heftig, dass Entzündung eintreten kann; verdünntere Salpetersäure verwandelt sie in die zur Fettsäurereihe gehörigen flüchtigen Säuren, wie Buttersäure, Essigsäure u. s. w., ferner in zweibasische Säuren, Bernsteinsäure, Oxalsäure u. s. w. und in andre Producte. Salpetrige Säure macht viele Oele erstarren, indem sie das Olein in Elaidin überführt. Chlor und Brom entwickeln Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure und es entstehen Substitutionsproducte; das Brom wirkt energischer auf die Fette als Chlor. Auch von Jod werden sie verändert.

§. 569. Fette des Thierreichs. Sie sind im allgemeinen Gemenge in verschiedenen quantitativen Verhältnissen von (Tri-)Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure; je mehr Olein sie enthalten, desto weniger fest sind sie.

Menschenfett, Rindstalg, Hammeltalg und Schweineschmalz bestehen aus den erwähnten Bestandtheilen.

In der Butter findet sich ausserdem noch Myristin, die Glyceride der Caprinsäure, Caprylsäure, Capronsäure, Buttersäure und wahrscheinlich das Glycerid der Arachinsäure.

In den Fetten der Wallfische und Delphine, des Stockfischs, der Rochen u. s. w. (Thran) kommen häufig ausser den erwähnten noch andre Bestandtheile vor: Valeriansäure im Fett von Delphinus Phocoena, Delphinus Globiceps u. s. w.; Doeglingsäure und vielleicht ein Alkohol $€_{12}$ $Ħ_{26}$ O_2 im Oel von Balaena rostrata. — Die meisten dieser Fette enthalten Jod.

§. 570. Wallrath. In besondern Höhlungen im Kopfe einiger Physeterarten, des Delphinus edentulus und Balaena rostrata kommt ein Fettgemisch vor, aus dem beim Erkalten sich Krystalle des Wallraths abscheiden; um ihn vollkommen von den anhängenden Fetten zu befreien, wird er ausgepresst, mit verdünnter heisser Kalilauge gekocht, mit heissem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Er besteht aus Blättern, die ohne Geruch und Geschmack sind, bei 53°,5 schmelzen und wieder krystallinisch erstarren; in absolutem Alkohol, Aether, Terpentinöl und fetten Oelen löst er sich. Bei Luftabschluss sublimirt er bei 360°, rasch erhitzt zerlegt er sich und liefert namentlich Palmitinsäure und Ceten (§. 508). Der Hauptbestandtheil des Wallraths ist Palmitinsäure-Cetyläther, dann finden sich darin Stearinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure und wahrscheinlich dem Cetylalkohol homologe Alkohole, das Stethal $€_{18}$ $Ħ_{38}$ O_2, das Methal $€_{14}$ $Ħ_{30}$ O_2 und das Lethal $€_{12}$ $Ħ_{26}$ O_2.

Wässrige Kalilauge zerlegt den Wallrath sehr langsam, weingeistige Kalilösung oder schmelzendes Kalihydrat wirken leicht ein. Salpetersäure wirkt darauf, wie auf die übrigen Fette. Der Wallrath wird zur Kerzenfabrikation benutzt.

§. 571. Bienenwachs. Es ist ein Secret der Bienen, die es erzeugen, auch wenn sie mit reinem Honig gefüttert werden, wodurch also die Ansicht, dass sie es schon fertig gebildet aus den Blüthen aufnehmen, widerlegt wird. Die Bienenzellen presst man zur Entfernung des Honigs aus, schmilzt den Presskuchen mit Wasser um und bleicht das noch gelbe Wachs, indem es gebändert und dem Sonnenlicht ausgesetzt und mit etwas verdünnter Schwefelsäure und Salpeter geschmolzen wird. Die gelbe Farbe rührt von fremdartigen Beimengungen her, während das reine Wachs vollkommen weiss ist. Das Wachs schmilzt bei 60° bis 63° und besteht im Wesentlichen aus der in heissem Alkohol löslichen Cerotinsäure (§. 527) (auch Cerin genannt) und aus dem in heissem Alkohol fast unlöslichen Palmitinsäure-Myricyläther (§. 535) (Myricin). Es ist in den Fetten und flüchtigen Oelen löslich.

Von concentrirter Kalilauge oder weingeistigem Kali wird es verseift; mit Salpetersäure gekocht liefert es dieselben Producte wie die übrigen Fette.

Bei trockner Destillation entwickelt das Wachs Kohlensäure, flüchtige und feste Kohlenwasserstoffe der Formel $C_n H_{2n}$, und fette Säuren wie Palmitinsäure, Propionsäure und Essigsäure.

Andaquie-Wachs kommt von einer Biene, die in den Gebieten des Orinoko und Amazonenflusses sich aufhält. In Amerika wird es zur Bereitung von Lichtern gebraucht. Es gleicht dem gewöhnlichen Bienenwachse im Ansehen; durch kochenden Alkohol soll es sich in 3 Bestandtheile zerlegen lassen: in 50 pCt. Palmwachs (Schmelzg. 72°) in 45 pCt. Zuckerrohrwachs (Schmelzg. 82°) und 5 pCt. einer öligen Materie.

§. 572. Fette des Pflanzenreichs. Sie enthalten im Allgemeinen die Bestandtheile der Thierfette, doch pflegt das Olein in ihnen vorzuwalten.

Cocusnussöl wird durch Auskochen der zerstossenen Cocusnusskerne gewonnen; es schmilzt bei 20°, erstarrt bei 18° und enthält Glyceride der noch fraglichen Cocinsäure, so wie mehrerer flüchtigen Säuren (Capronsäure, Caprylsäure und Rutinsäure).

Palmöl wird durch Auspressen der Frucht von Cocos butyracea oder Avoira Elais gewonnen. Es schmilzt in frischem Zustande bei 27°, der Schmelzpunkt steigt aber mit der Zeit, da ein Zerfallen des Hauptbestandtheils, des Palmitins, in Palmitinsäure und Glycerin stattfindet. — Beide Fette werden vorzüglich zur Seifenfabrikation benutzt.

Cacaobutter. Man stellt sie durch warmes Auspressen oder Auskochen der Cacaobohnen dar; sie ist reich an Stearinsäure.

Das sogenannte Myricinwachs wird aus den Früchten mehrerer Myricinarten durch Auskochen mit Wasser gewonnen; es schmilzt bei 47°,5.

Ocubawachs und Bicuibawachs werden aus den Früchten verschiedener Species von Myristica erhalten; sie schmelzen bei 35°—36°,5, sind gelblich und löslich in heissem Alkohol.

Muskatbutter presst man aus den Kernen der Muskatnüsse; der Hauptbestandtheil ist Myristin.

Lorbeernöl wird aus den frischen Lorbeeren gepresst; es besteht zum grossen Theil aus Laurostearin.

Mandelöl. Es wird durch Auspressen der bittern oder süssen Mandeln gewonnen und enthält wenig feste Fettsäuren und erstarrt erst bei — 25°.

Erdnussöl. Aus dem Samen von Arachis hypogea gewinnt man es durch Auspressen; bei — 3° erstarrt es. In diesem Oele hat man die Arachinsäure (§. 526) und Hypogäsäure (§. 558) nachgewiesen.

Benöl. Aus den Benfrüchten (Moringa oleifera) wird es durch Auspressen dargestellt. Es bleibt im Winter flüssig und soll ausser den gewöhnlichen Fettsäuren die Bensäure $C_{22} H_{44} O_4$, die in farblosen Nadeln krystallisirt, bei 76° schmilzt, bei 72° oder 70° wieder erstarrt und deren Aether eine bei 48° — 49° schmelzende krystallinische Masse ist — und die Moringasäure (§. 557) enthalten.

Rüböl aus Brassica Rapa und Napus gewonnen, erstarrt einige Grade unter 0°; eine bessere Art Rüböl ist das Kolsaöl, aus Brassica campestris; in letzterem hat man die mit der Erucasäure identische Brassicasäure nachgewiesen.

Senföl aus weissem und schwarzem Senfsamen (Sinapis alba und nigra) enthält die Erucasäure (§. 567.)

Crotonöl, welches aus den Samen von Croton Tiglium durch Auspressen oder Ausziehen mit Alkohol dargestellt wird, enthält die flüchtige Crotonsäure aufgelöst, wodurch das Oel stark abführend und brechenerregend wirkt.

Spindelbaumöl von Evonymus europaeus enthält freie Benzoesäure und Acetin.

Olivenöl gewinnt man aus den fleischigen Theilen der Oliven; die beste Sorte wird durch Auspressen der frischen Früchte gewonnen; durch Anrühren mit heissem Wasser und Auspressen erhält man eine zweite geringere Sorte; eine dritte Sorte wird durch nochmaliges Auspressen mit Wasser oder aus weniger guten Oliven dargestellt; die vierte und schlechteste Sorte des Olivenöls endlich setzt sich aus dem Wasser ab, welches beim Auspressen der vorhergehenden gedient hat. Das reine Oel ist gelblich, von angenehmem Geschmack und schwachem Geruch; einige Grad unter 0° wird es fest.

§. 573. Ricinusöl. Aus dem Samen von Ricinus communis gewinnt man es durch Auspressen. Es ist gelblich oder farblos, sehr dickflüssig, ohne Geruch und von scharfem Geschmack; bei — 18° erstarrt es; an der Luft wird es ranzig und trocknet aus; in einem gleichen Vol. Alkohol und auch in Aether löst es sich leicht. Bei 265° geräth das Ricinusöl ins Sieden und es gehen hauptsächlich Oenanthol, Oenanthylsäure und Acrolein über; ist etwa ein Drittel des Oels in Form dieser Producte verflüchtigt, so bläht sich der Rückstand plötzlich auf und erstarrt nach Entfernung des Feuers zu einer zähen, schwammigen Masse; diese ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether und giebt beim Kochen mit Kali einen klaren Seifenleim. Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert das Ricinusöl Caprylaldehyd und der Rückstand enthält sebacylsaures Kali. — Mit Ammoniak geschüttelt bildet sich allmälig Ricinolamid. — Wird durch die Lösung des Ricinusöls in absolutem Alkohol Salzsäuregas geleitet, so bildet sich der Aether der Ricinusölsäure und Glycerin wird abgeschieden. — Salpetrige Säure macht das Ricinusöl allmälig fest. — Mit Salpetersäure gekocht werden Oenanthylsäure, Korksäure und Oxalsäure gebildet; auch beim Kochen mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali entsteht Oenanthylsäure und ausserdem ein neutrales, leicht bewegliches Liquidum (Valeraldehyd?).

Ricinusölsäure $\mathrm{C_{18} H_{34} O_6}$. Von den übrigen festen Säuren im Ricinusöl trennt man die Ricinusölsäure durch Behandeln der Bleisalze mit Aether, worin sich das ricinusölsaure Bleioxyd löst; man scheidet die Säure ab, stellt das Barytsalz daraus dar, reinigt dieses durch Krystallisation und zersetzt es endlich mit Salzsäure. — Die Ricinusölsäure ist dickflüssig, farblos oder gelblich, ohne Geruch, aber von scharfem Geschmack; bei — 6° bis — 10° wird sie fest; in Alkohol und Aether löst sie sich in allen Verhältnissen; an der Luft nimmt sie keinen Sauerstoff auf.

Die Salze sind krystallisirbar, in Alkohol und zum Theil auch in Aether löslich.

Das Barytsalz $\mathrm{C_{18} H_{33} Ba O_6}$ krystallisirt in Blättchen, die in Wasser wenig löslich sind.

Das Strontiansalz $\mathrm{C_{18} H_{33} Sr O_6}$ besteht aus körnigen Krystallen.

Das Kalksalz $\mathrm{C_{18} H_{33} Ca O_6}$ bildet bei 80° schmelzende Blättchen.

Das Magnesiasalz $\mathrm{C_{18} H_{33} Mg O_6}$ ist leicht löslich in Alkohol und krystallisirt in Nadeln.

Das Bleisalz $\mathrm{C_{18} H_{33} Pb O_6}$ scheidet sich beim Verdunsten der ätherischen Lösung als durchsichtige krystallinische Masse ab, die bei 100° schmilzt.

Das Silbersalz $\mathrm{C_{18} H_{33} Ag O_6}$ ist ein käsiger Niederschlag, der sich bei Behandlung mit heissem Alkohol oder Aether schwärzt.

Ricinusölsäure-Aethyläther $\mathrm{C_{18} H_{33} (C_2 H_5) O_6}$. Man leitet Salzsäuregas durch die weingeistige Lösung des Ricinusöls. Gelbliches, ohne Zersetzung destillirbares Oel.

Ricinolamid $\mathrm{C_{18} H_{35} N O_4}$. Farblose, bei 66° schmelzende Warzen, die sich aus einer Mischung von Ricinusöl mit wässrigem oder weingeistigem Ammoniak in einigen Wochen absetzen. Die Mineralsäuren zerlegen es schon in der Kälte, Kalilauge wirkt erst in der Wärme ein.

Salpetrige Säure führt die Ricinusölsäure in die isomerische Ricinelaïdinsäure über; Ricinusöl verwandelt sich in Berührung mit salpetriger Säure

langsam in eine feste, gelbe, durchscheinende Masse, aus der man durch Verseifen und Zersetzen der Seifen die Ricinelaidinsäure abscheidet; sie krystallisirt in concentrisch vereinigten Nadeln, löst sich in jedem Verhältniss in Aether und starkem Alkohol, schmilzt bei 50⁰ und kann zum grössten Theil unzersetzt destillirt werden.

Das Natronsalz setzt sich aus weingeistiger Lösung gallertartig ab und sondert beim Vermischen mit vielem Wasser ein saures Salz ab, das in Nadeln krystallisirt.

Das Barytsalz $C_{18}H_{33}BaO_6$ ist ein weisses Pulver. Das Kalksalz nnd Magnesiasalz sind ziemlich löslich in heissem Alkohol.

Das Kupfersalz ist ein grüner Niederschlag, der sich beim Kochen mit Alkohol in die Säure und in Kupferoxyd zerlegt.

Das Bleisalz wird bei freiwilligem Verdunsten der alkoholischen Lösung in Nadeln gehalten.

Das Silbersalz $C_{18}H_{33}AgO_6$ ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Ammoniak.

Ricinelaidinsäure-Aethyläther $C_{18}H_{33}(C_2H_5)O_6$. Bei 16⁰ schmelzende und in Alkohol leicht lösliche Krystalle.

Ricinelaidin setzt sich aus Aether in nicht krystallinischen Körnern ab, schmilzt bei 43⁰, löst sich leicht in Alkohol und Aether. Bei trockner Destillation soll es Oenanthol liefern.

§. 574. Leinöl wird aus dem Leinsamen gewonnen; es ist hellgelb, schmeckt und riecht eigenthümlich, wird bei — 27⁰,5 fest, löst sich in 1,6 Thl. Aether, in 5 Thl. kochendem und 40 Thl. kaltem Alkohol. Es besteht im Wesentlichen aus dem Glycerid einer eigenthümlichen Säure, der Leinölsäure, die gelblich, ohne Geruch und leicht flüssig ist, aus der Luft rasch Sauerstoff aufnimmt, durch salpetrige Säuren keine Umwandlung erleidet, und deren Bleisalz sich in Aether löst. — Das Leinöl nimmt aus der Luft rasch Sauerstoff auf und trocknet, weshalb man es zur Malerei und Firnissbereitung anwendet. Es trocknet weit rascher, wenn es mit Bleioxyd oder Zinkoxyd erhitzt oder mit basisch essigsaurem Bleioxyd geschüttelt wird; diese Substanzen entziehen dem Leinöl fremdartige Beimengungen, die sich am Boden des Gefässes absetzen. — Zur Bereitung der Buchdruckerschwärze wird Leinöl zur gehörigen Dicke eingekocht und dann mit Kienruss vermischt.

Das Wallnussöl aus den Kernen von Inglans regia trocknet schneller als das Leinöl und wird deshalb zur feineren Oelmalerei gebraucht. — Noch andre trocknende Oele sind: das Hanföl aus dem Hanfsamen (Cannabis sativa) das zum Brennen, zur Malerei, zu Firnissen und Seife; das Mohnöl, aus dem Mohnsamen ausgepresst, das zu Speisen und das Madiaöl aus dem Samen von Madia sativa, das ebenfalls zu Speisen, zum Brennen und zur Firnissbereitung benutzt wird.

§. 575. Wachsarten des Pflanzenreichs. Chinesisches Wachs wird in China nach dem Stiche einer Coccusart von mehreren Bäumen secernirt. Es krystallisirt, gleicht dem Wallrath, schmilzt bei 82⁰ und besteht aus Cerotinsäure-Ceryläther.

Palmwachs wird durch Abschaben der Rinde von Ceroxylon Andicola, Schmelzen in Wasser und Auspressen gewonnen. Es ist gelblich weiss, schmilzt bei 72⁰ und löst sich wenig in heissem Alkohol.

Carnauba-Wachs schwitzt aus den Blättern einer in Brasilien wachsenden Palmart aus. Es löst sich in kochendem Alkohol und Aether und scheidet sich wieder krystallinisch ab, schmilzt bei 83⁰,5 und ist in der Kälte spröde.

Zuckerrohrwachs (Cerosin) überzieht Stamm- und Blattstiele des Zuckerrohrs, insbesondere der violetten Varietät. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in feinen Blättchen, die bei 82⁰ schmelzen und in Aether unlöslich sind; es lässt sich pulvern. Durch Behandeln mit Natronkalk lässt sich aus diesem Wachse eine krystallisirende, in Alkohol und Aether wenig lösliche, in Steinöl leicht lösliche Säure (Cerosinsäure, $C_{48}H_{96}O_6$?) darstellen, die erst bei 93⁰,5 schmilzt.

Korkwachs wird aus dem Kork mit Aether oder absolutem Alkohol ausgezogen, und setzt sich beim Verdunsten der Lösung in gelblichen Nadeln ab. Es wird in kochendem Wasser weich, und liefert bei trockener Destillation ein beim Erkalten erstarrendes Oel; von Kalilauge scheint es nicht angegriffen zu werden.

In den Pflanzen ist das Chlorophyll von einem Wachs — das Blattwachs — begleitet; es soll bei 83° schmelzen.

§. 576. Seifen und Pflaster. Unter dem Namen Seife versteht man im Allgemeinen die zum Waschen benutzten Verbindungen der Alkalien mit fetten Säuren (Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Oelsäure u. s. w.). Eine Seife ist um so weicher, je mehr Oelsäure, um so härter, je mehr Stearinsäure oder Arachinsäure sie enthält; Natronseifen pflegen härter als Kaliseifen zu sein. Man stellt die Seifen dar durch Kochen des Fettes mit Kali- oder Natronlauge, bis vollständige Zersetzung in Glycerin und fettsaures Alkali eingetreten ist, scheidet die Seife durch Zusatz von Kochsalz oder stärkerer Aetzlauge ab und lässt sie in Formen fliessen, worin sie erstarrt und dann zerschnitten wird. — In den südlichen Ländern Europas benutzt man gewöhnlich die geringeren Sorten des Olivenöls und Natronlauge zur Seifenfabrikation, in den nördlichen Ländern thierische Fette, Palmöl, Cocusnussöl u. s. w. und statt der Natronlauge häufig Kalilauge. Eine nicht absichtlich gefärbte Seife ist weiss, in dünnen Scheiben durchscheinend, wird an der Luft nicht feucht, sondern trocknet immer mehr aus, löst sich in Alkohol und wenig Wasser vollkommen auf, damit schäumende Lösungen bildend; durch Zusatz einer grossen Menge Wasser werden aus der Lösung saure (stearinsaure, palmitinsaure u. s. w.) Alkalisalze gefällt; durch leichtlösliche Kali- oder Natronsalze wird die Seife aus ihrer Lösung wieder abgeschieden; in kalk- und magnesiahaltigem Wasser (hartem Wasser) bringen die Seifen weisse Niederschläge hervor, die Verbindungen der fetten Säuren mit Kalk und Magnesia sind und nicht eher geht Seife in Lösung (wird schäumend), als bis die Erden vollständig gefällt sind.

Pflaster werden die in Wasser unlöslichen Metallsalze der fetten Säuren genannt. Das gewöhnliche Bleipflaster stellt man durch Erhitzen von 9 Thln. Baumöl mit 5 Thln. Bleiglätte und etwas Wasser dar; man erhitzt so lange unter häufiger Ersetzung des verdampfenden Wassers, bis eine Probe sich kneten lässt, ohne an den Fingern zu kleben und entfernt nach dem Erkalten das Glycerin vollständig durch Kneten mit Wasser. Auch ohne Zusatz von Wasser lässt sich das Bleipflaster darstellen, es wird dabei aber ein Theil des Glycerins zersetzt. Das Bleipflaster ist hellgelb, in der Kälte spröde, erweicht in der Wärme und schmilzt zuletzt zu einer durchsichtigen Masse. — Durch Fällen der Seifen mit Metalllösungen stellt man verschiedene andere Pflaster dar.

Allylgruppe *).

§. 577. In den Verbindungen dieser Gruppe ist das Radical Allyl $C_3 H_5$, äquivalent 1 Aeq. H enthalten (vergl. §. 359); dieses

*) Diese Gruppe hätte schon früher beim Propylen abgehandelt werden müssen; der Druck war jedoch schon zu weit fortgeschritten, als die Abhandlungen erschienen, welchen zufolge im Propylen und Senföl dasselbe Radical, $C_3 H_5$ = Allyl, enthalten ist.

Radical scheint sich mit dem Cyan zu einem zweibasischen Radical, Cyanallyl $Cy, C_3 H_5$, vereinigen zu können.

Die Verbindungen dieser Gruppe sind:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2;\quad \left.\begin{matrix}C_3 H_5\\C_3 H_5\end{matrix}\right\}O_2. \;-\; \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2;\quad \left.\begin{matrix}C_3 H_5\\C_3 H_5\end{matrix}\right\}S_2. \;-\; N_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.;\quad N_2\left\{\begin{matrix}CO_2\\(C_3H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right.;$$

Typus — Allyloxyd — Typus — Schwefelallyl — Typus — Sinapolin (Allylcarbamid)

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}S_4;\quad \left.\begin{matrix}Cy, C_3 H_5\\H_2\end{matrix}\right\}S_4;\quad Cy, C_3 H_5, S_2.$$

Typus — Cyanallylsulfhydrat — Sulfocyanallyl; Senföl.

$$\left.\begin{matrix}N H_4\\H\end{matrix}\right\}S_2;\quad \left.\begin{matrix}N H_2 (Cy, C_3 H_5)\\H\end{matrix}\right\}S_2;\quad \left.\begin{matrix}N H (C_2 H_5) (Cy, C_3 H_5)\\H\end{matrix}\right\}S_2.$$

Typus — Thiosinnamin — Aethylthiosinnamin

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.;\quad N\left\{\begin{matrix}Cy, C_3 H_5\\H\end{matrix}\right.;\quad N\left\{\begin{matrix}Cy, C_3 H_5\\C_2 H_5\end{matrix}\right.$$

Typus — Sinnamin — Aethylsinnamin.

Allyloxyd $C_6 H_{10} O_2$.

§. 578. Es findet sich zugleich mit dem Schwefelallyl im Knoblauchöl. — Das durch Rectification gereinigte Oel wird mit einer weingeistigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, nach 24 Stunden zum Kochen erhitzt und filtrirt; auf dem Filter bleibt Schwefelsilber, während aus dem Filtrat sich Krystalle von salpetersaurem Allyl-Silberoxyd absetzen, die man in Ammoniak löst und das sich erhebende Allyloxyd rectificirt. —

Bei anhaltendem Erhitzen des Senföls (Schwefelcyanallyls) mit Natronkalk auf 120° entsteht gleichfalls Allyloxyd.

Wasserhelles, vom Knoblauchöl verschieden riechendes Oel, das sich an der Luft rasch oxydirt.

Salpetersaures Allyl-Silberoxyd $C_6 H_{10} O_2, 2N Ag O_6$. Glänzende, fächerförmig vereinigte Säulen, die sich am Lichte rasch schwärzen, leicht in Wasser und heissem Alkohol und Aether, weniger in kaltem Weingeist löslich sind. Von Ammoniak, Salzsäure und Schwefelwasserstoff wird es zersetzt.

Schwefelallyl $C_6 H_{10} S_2$.

§. 579. Entwässertes Knoblauchöl wird mit Kalium behandelt und nach Aufhören der Gasentwicklung destillirt; es geht Schwefelallyl über. Nur das Allyloxyd, nicht das Schwefelallyl im Knoblauchöl wird vom Kalium angegriffen.

Das Schwefelallyl entsteht auch aus dem Senföl durch Einwirkung

des Schwefelkaliums bei 100° und beim gelinden Erwärmen desselben mit Kalium.

Farbloses, unverändert destillirbares Oel, dem Knoblauchöl ähnlich riechend, kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von rauchender Salpetersäure wird es zersetzt, concentrirte Schwefelsäure löst es unverändert. — Beim Vermischen mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd scheidet sich nach einiger Zeit Schwefelsilber aus und es entsteht salpetersaures Allyl-Silberoxyd.

In einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd entsteht erst ein weisser, allmälig sich bräunender und in Schwefelsilber und salpetersaures Allyl-Silberoxyd sich zersetzender Niederschlag.

Sublimat erzeugt in der weingeistigen Lösung einen weissen Niederschlag, dem kochender Alkohol eine Verbindung ($2\,C_6\,H_{10}\,S_2, 2\,Hg\,S + 6\,Hg\,Cl$?) entzieht, die sich als weisses Pulver absetzt; Kali färbt es durch Abscheidung von Quecksilberoxyd gelb; mit Sulfocyankalium destillirt, tritt unter anderen Producten Senföl auf.

Platinchlorid und Schwefelallyl in weingeistigen Lösungen gemischt, geben einen gelben Niederschlag, der mit Schwefelammonium behandelt braun und in $C_6\,H_{10}\,S_2, 2\,Pt\,S_2$ verwandelt wird.

Sulfocyanallyl (Senföl) $C_4\,H_5\,N\,S_2$.

§. 580. Es kann aus dem Schwefelallyl (§. 579) und aus dem Jodpropylen (§. 358) dargestellt, und durch Destillation des schwarzen Senfsamens oder der Samen anderer Cruciferen mit Wasser gewonnen werden. — Schwarzer Senfsamen wird zerstossen, mit Wasser stehen gelassen und dann destillirt; das mit den Wasserdämpfen übergehende rohe Senföl entwässert man mit Chlorcalcium und rectificirt.

Farbloses Oel, das scharf schmeckt und dessen Dampf die Augen zu Thränen reizt; auf der Haut zieht es Blasen. Es ist schwerer als Wasser, siedet bei 148° und die Dampfdichte ist 3,40. In Wasser ist es kaum, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich. An der Luft färbt es sich braun, beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen setzt es einen orangefarbenen Körper ab. Das Senföl löst in der Wärme Schwefel und Phosphor und auch Jod; Chlor scheidet zuerst sublimirbare Krystalle ab, dann verwandelt es dasselbe in eine zähe Masse; von Brom wird es verharzt. Salpetersäure wirkt heftig darauf ein und es entstehen Schwefelsäure, Oxalsäure, ein Harz und eine andre in Wasser lösliche Säure; Chromsäure bildet Essigsäure und etwas Propionsäure.

Mit Ammoniakgas und wässrigem Ammoniak vereinigt sich das Senföl zu Thiosinnamin,

$$\underset{\text{Senföl}}{C_4\,H_5\,N\,S_2} + N\,H_3 = \underset{\text{Thiosinnamin}}{C_4\,H_8\,N_2\,S_2};$$

Aethylamin und andere Basen wirken ähnlich.

Wässrige Alkalien, Barytwasser und Bleioxyd setzen sich mit dem Senföl zu Sinapolin, Schwefelmetall und kohlensaurem Salze um,

$$2\,(\underset{\text{Senföl}}{C_4\,H_5\,N\,S_2}) + 6\,Pb\,O + 2\,H\,O = \underset{\text{Sinapolin.}}{C_7\,H_{12}\,N_2\,O_2} + C\,Pb_2\,O_6 + 4\,Pb\,S.$$

Weingeistige Kalilösung erzeugt unter anderen Producten Cyanallylsulfhydrat.

Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 120° werden Allyloxyd und Sulfocyannatrium gebildet.

Mit Schwefelkalium bilden sich bei derselben Temperatur Schwefelallyl und Sulfocyankalium.

Wird das Senföl mit Kalium gelinde erwärmt, so entwickelt sich ein Gas und Sulfocyankalium wird abgeschieden. — Bei der Destillation geht ein Oel (vielleicht Schwefelallyl) über.

Quecksilber und Kupfer färben sich in Berührung mit dem Senföl schwarz und mehrere Metallsalze werden davon gefällt; In salpetersaurem Silberoxyd und Bleizucker entstehen schwarze Niederschläge, Sublimat wird weiss gefällt und mit Platinchlorid kann eine krystallisirende aber leicht sich zersetzende Verbindung erhalten werden.

Cyanallylsulfhydrat (Sulfosinapinsäure) $C_4 H_7 N S_4$.

§. 581. In kalt gehaltene weingeistige Kalilösung tropft man Senföl; es scheidet sich kohlensaures Kali aus, von welchem man die überstehende Flüssigkeit abgiesst, mit Wasser verdünnt und mittelst eines genässten Filters von einem zugleich entstandenen öligen Körper befreit; aus der abgedampften wässrigen Lösung krystallisirt das Kalium-Cyanallylsulfhydrat. Die Zersetzung des Senföls geschieht vielleicht nach folgender Formel:

$$\underset{\text{Senföl}}{3\, C_4 H_5 N S_2} + 6\, H O = \underset{\text{Cyanallylsulfhydrat}}{C_4 H_7 N S_4} + \underset{\text{Oeliger Körper.}}{C_7 H_{14} N_2 S_2 O_2} + C O_4$$

Dieses Oel siedet zwischen 115° und 118°, wobei es sich aber unter Ammoniakentwicklung und Hinterlassung eines harzigen Stoffes zersetzt. Es hat die Zusammensetzung von 1 Aeq. Sinapolin + 2 Aeq. H S.

Versucht man mit einer Säure aus der Kaliumverbindung das Cyanallylsulfhydrat mit einer Säure abzuscheiden, so scheidet sich Schwefel aus und auf Zusatz von Bleizucker oder Kupfersalzen entstehen gelbe oder grüne Niederschläge, die sich aber bald dunkler färben, wobei der Geruch nach Senföl auftritt.

Ammonium-Cyanallylsulfhydrat $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 N \\ H (NH_4) \end{matrix}\right\} S_4$. Senföl wird in eine weingeistige Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium getropft; nach einigen Augenblicken scheiden sich farblose Blätter aus, die sich jedoch bald zersetzen.

Kalium-Cyanallylsulfhydrat. Saures. $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 N \\ H \;\; K \end{matrix}\right\} S_4$. Wässrige oder weingeistige Lösungen von Kaliumsulfhydrat versetzt man mit Senföl; beim Verdunsten krystallisiren farblose Tafeln oder Nadeln, die an der Luft gelb werden und sich zersetzen und beim Erhitzen Senföl entwickeln.

Neutrales. $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 N \\ K_2 \end{matrix}\right\} S_4$. Eine weingeistige Schwefelkaliumlösung wird mit Senföl vermischt; weisses, körniges Salz beim Erhitzen Senföl entwickelnd. Aus der Mutterlauge schiessen beim Verdunsten Krystalle an, die $C_4 H_5 N S_2$, KS zusammengesetzt sein sollen. (Vielleicht sind diese Krystalle das saure Salz.)

Natrium-Cyanallylsulfhydrat $\left.\begin{matrix}C_4H_5N\\H\,Na\end{matrix}\right\}S_4 + 6\,aq.$ Perlmutterglänzende Blättchen, beim Erhitzen erst schmelzend, dann Senföl entwickelnd.

Barium-Cyanallylsulfhydrat. Saures. $\left.\begin{matrix}C_4H_5N\\H\,Ba\end{matrix}\right\}S_4 + 4\,aq.$ Aus Bariumsulfhydrat und Senföl entstehend; leicht lösliche Blättchen.

Neutrales. $\left.\begin{matrix}C_4H_5H\\Ba_2\end{matrix}\right\}S_4 + 2\,aq.$ Farblose Blättchen, an der Luft zu einem weissen Pulver zerfallend.

Die Calciumverbindung erhält man als gelbliche, durchsichtige Gallert, die beim vollkommenen Trocknen unter Entwicklung von Senföl zerfällt.

Blei-Cyanallylsulfhydrat $\left.\begin{matrix}C_4H_5N\\H\,Pb\end{matrix}\right\}S_4.$ Es wird durch Bleizucker aus der Lösung des Kalisalzes gefällt. Gelber Niederschlag, sich leicht schwärzend und dabei Senföl entwickelnd; bei 100° ist diese Zersetzung vollständig.

Sinapolin (Allylcarbamid) $C_7H_{12}N_2O_2$.

§. 582. Senföl wird mit Bleioxydhydrat im Wasserbade digerirt und der Rückstand mit Wasser ausgekocht und filtrirt. Beim Erkalten der heissen Lösung scheidet sich das Sinapolin in farblosen Blättern ab, die auch in Alkohol und Aether löslich sind, bei 100° schmelzen und in höherer Temperatur zum Theil sich verflüchtigen, zum Theil sich zersetzen. Von Kali wird es nicht gelöst, beim Kochen damit schmilzt es ohne Ammoniak zu entwickeln.

Das Sinapolin reagirt alkalisch und löst sich leicht in Säuren.

Es absorbirt trocknes Salzsäuregas und bildet damit eine dickflüssige Verbindung $C_7H_{12}N_2O_2, H\,Cl$, die schon von Wasser zersetzt wird.

Thiosinnamin (Rhodallin) $C_4H_8N_2S_2$.

§. 583. Ein Vol. Senföl lässt man längere Zeit mit 3 bis 4 Vol. wässrigem Ammoniak in einem verschlossenen Gefässe stehen; es scheiden sich Krystalle des Thiosinnamins aus, die man aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Glänzende, geruchlose Krystalle, die sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen, bei 70° schmelzen und bei 200° ein scharfes, alkalisches Oel entwickeln, während Kohle zurückbleibt. — Chlor trübt die concentrirte Lösung; Brom erzeugt einen weissen bald verschwindenden Niederschlag, ein Ueberschuss des Broms scheidet ein Oel ab; Jod fällt gleichfalls ein braunes Oel, und die darüber stehende Flüssigkeit lässt beim Kochen ein weisses Pulver fallen. — Concentrirte Salpetersäure zerstört das Thiosinnamin unter Bildung von Schwefelsäure. Bei Destillation mit verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure geht Sulfocyansäure über. Mit Bleioxyd oder Quecksilberoxyd erhitzt es sich, und Wasser, Schwefelmetall und Sinnamin werden gebildet,

$$\text{Є}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2 + 2\,\text{HgO} = \text{Є}_4\text{H}_6\text{N}_2 + 2\,\text{HgS} + 2\,\text{HO}.$$
Thiosinnamin Sinnamin

Aehnlich scheint sich Barytwasser in der Siedhitze zu verhalten.

Beim Erhitzen des Kaliums mit Thiosinnamin tritt schwache Explosion ein.

Das Thiosinnamin besitzt keine oder nur sehr schwache basische Eigenschaften. Einige Metallsalze fällt es.

Salzsäuregas wird von dem Thiosinnamin absorbirt, die Verbindung ist aber sehr wenig beständig.

Mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Oxalsäure scheint es keine Verbindung einzugehen.

Salpetersaures Silberoxyd giebt mit Thiosinnamin einen weissen Niederschlag, $Є_4 H_8 N_2 S_2$, N Ag O_6, der durch kochendes Wasser unter Abscheidung von Schwefelsilber zerlegt wird.

Sublimatlösung wird weiss und käsig gefällt; der Niederschlag ist $Є_4 H_8 N_2 S_2$, 4 Hg Єl zusammengesetzt.

In Platinchlorid entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag, wenn man mit Salzsäure gesättigtes Thiosinnamin hinzufügt; die Zusammensetzung ist $Є_4 H_8 N_2 S_2$, H Єl, Pt $Єl_2$.

§. 584. Aethyl-Thiosinnamin $Є_6 H_{12} N_2 S_2$. Aethylamin erhitzt sich heftig mit Senföl; leitet man Aethylamingas in kalt gehaltenes Senföl, so entsteht eine syrupartige Flüssigkeit, die nicht mehr nach Senföl riecht aber selbst nach Monaten nicht krystallisirt. Beim Erhitzen entwickelt das Product scharfe, alkalisch reagirende und zu einem Oel sich condensirende Dämpfe. Mit den Säuren bildet es keine krystallisirende Salze. — Leitet man aber in den Syrup Salzsäuregas, löst in absolutem Alkohol und fügt Platinchlorid hinzu, so krystallisiren nach einiger Zeit grosse Nadeln $Є_6 H_{12} N_2 S_2$, H Єl, Pt $Єl_2$ heraus, die an der Luft und bei 100° unveränderlich und in Wasser und Alkohol wenig löslich sind.

Thiosinnamin mit Jodäthyl erwärmt und abgedampft liefert in Wasser, Weingeist und Aether lösliche, dem Salmiak ähnliche Krystalle, $Є_6 H_{12} N_2 S_2$, HJ, die an der Luft gelb durch Jodausscheidung werden und aus welchen Silberlösung Jodsilber fällt.

Das Aethyl-Thiosinnamin zerlegt sich mit Bleioxydhydrat wie das Thiosinnamin unter Bildung von Aethyl-Sinnamin.

Methyl-Thiosinnamin und Amyl-Thiosinnamin sind braune, syrupartige Massen.

Sinnamin $Є_4 H_6 N_2$ + aq.

§. 585. Thiosinnamin wird mit Bleioxyd oder Quecksilberoxyd im Wasserbade erwärmt und dann mit Wasser und Weingeist das gebildete Sinnamin ausgezogen; die zum Syrup verdampfte Lösung liefert nach einigen Monaten harte, glänzende Krystalle des Sinnamins, die bei 100° unter Verlust des Krystallwassers schmelzen, zwischen 160° und 200° Ammoniak entwickeln und einen harzigen Rückstand lassen; in Wasser, Alkohol und Aether sind sie löslich. — Wird die Lösung des Sinnamins in Salzsäure gekocht, so entwickelt Kali aus derselben Ammoniak und fällt eine harzige Substanz.

Schwefelwasserstoff wird von den Krystallen absorbirt und bei 100° entweichen Wasser und Schwefelammonium.

Das Sinnamin reagirt alkalisch, treibt das Ammoniak aus seinen Salzen und fällt die Blei-, Eisen- und Kupfersalze.

Salzsäuregas wird von dem Sinnamin aufgenommen, aber bei gelindem Erwärmen entwickelt sich Salmiak. Die Lösung dieser Verbindung giebt mit Sublimat einen wenig beständigen Niederschlag $C_4 H_6 N_2, 2\,Hg\,Cl$; mit Platinchlorid gelbe Flocken ($C_4 H_6 N_2, Pt\,Cl_2$).

Oxalsaures Sinnamin ist schwierig in Krystallen zu erhalten.

§. 586. Aethyl-Sinnamin $C_6 H_{10} N_2$. Es wird aus dem Aethyl-Thiosinnamin mit Bleioxydhydrat dargestellt; die syrupartige Lösung liefert nach einigen Monaten Krystalle. — Dendritisch vereinigte Nadeln, die bei 100° schmelzen, in Wasser nicht, dagegen in Alkohol und Aether löslich sind. — Die salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt, scheidet rothgelbe Federchen ab, $C_6 H_{10} N_2, H\,Cl, Pt\,Cl_2$; mit Sublimat entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, $C_6 H_{10} N_2, 3\,Hg\,Cl$, der im Wasserbade schmilzt und krystallinisch erstarrt.

Sinapin $C_{16} H_{23} N O_{10}$.

§. 587. Im weissen Senf ist die Sulfocyanverbindung des Sinapins enthalten. — Bei Darstellung kleinerer Quantitäten des Sulfocyansinapins werden die getrockneten und zerstossenen Samen des weissen Senfs erst mit Aether vom fetten Oele befreit, der Rückstand mit kaltem absoluten und dann mit kochendem 90 % Alkohol behandelt; nach Entfernung des Weingeists durch Destillation scheiden sich aus dem Rückstande Krystalle des Sulfocyansinapins ab. — Grössere Mengen dieser Verbindungen stellt man durch Auskochen des vorher ausgepressten Samens mit Alkohol dar. Drei Viertel des Weingeists werden abdestillirt, das aufschwimmende fette Oel wird darauf von dem Rückstande abgehoben und die darunter befindliche Lösung zur Krystallisation hingestellt; die von der ersten Krystallisation abgegossene Mutterlauge liefert auf Zusatz von Sulfocyankalium wiederum Krystalle des Sulfocyansinapins. — Das unreine Product wird durch Krystallisation aus Weingeist und Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Das reine Sinapin ist unbekannt wegen der Leichtigkeit, mit welcher es sich in Sinapinsäure und Sinkalin umsetzt:

$$\underset{\text{Sinapin}}{C_{16} H_{23} N O_{10}} + 2\,H\,O = \underset{\text{Sinapinsäure}}{C_{11} H_{12} O_{10}} + \underset{\text{Sinkalin.}}{C_5 H_{13} N O_2}$$

Wird das schwefelsaure Sinapin mit der gerade hinreichenden Menge Barytwasser zersetzt, so erhält man eine gelbe, alkalisch reagirende und die meisten Metallsalze fällende Lösung, die beim Verdunsten sich allmälig bräunt und eine nicht krystallinische Masse hinterlässt.

Schwefelsaures Sinapin $C_{16} H_{23} N O_{10}, S_2 H_2 O_8 + 4\,aq$. Die heisse weingeistige Lösung des Sulfocyansinapins wird mit etwas Schwefelsäure zersetzt; beim Erkalten scheiden sich Blättchen ab, die aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt werden; es ist leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol, kaum in Aether.

Das neutrale Salz wird aus dem vorhergehenden durch die nöthige Menge Baryt erhalten und ist eine leicht lösliche, krystallinische Masse.

Das salpetersaure Salz bildet sehr lösliche Nadeln.

Das salzsaure Salz krystallisirt ebenso; mit Platinchlorid giebt es einen harzigen Niederschlag.

Sulfocyansinapin $Є_{16} H_{23} N O_{10}$, $Єy H S_2$. Es krystallisirt in kleinen, büschelförmig vereinigten gelblichen Nadeln und ist wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in den heissen Flüssigkeiten, fast unlöslich in Aether; bei 130° schmilzt es, in höherer Temperatur zersetzt es sich; verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure entwickeln Sulfocyansäure; Alkalien lösen es mit gelber Farbe und Säuren fällen wieder Sulfocyansinapin, hat man aber vorher gekocht, so fällen Säuren Sinapinsäure; die gelbe Färbung wird auch durch die kohlensauren Alkalien, die alkalischen Erden, Bleioxyd und basisch essigsaures Bleioxyd hervorgebracht; salpetersaures Silberoxyd fällt Sulfocyansilber, auf Zusatz von überschüssigem Silbersalz wird Silber metallisch abgeschieden. — Es soll zwei Modificationen des Sulfocyansinapins geben, von welchen die eine, die zuerst aus dem weingeistigen Auszug des Senfsamens krystallisirt, Eisenoxydsalze erst beim Erwärmen röthet, die andre, welche sich aus den Mutterlaugen absetzt, diese rothe Farbe sogleich hervorbringt.

§. 588. Sinapinsäure $Є_{11} H_{12} O_{10}$. Sulfocyansinapin wird mit Kali gekocht und die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt; die gefällte Sinapinsäure krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen Prismen, leicht löslich in Wasser und kochendem Weingeist, wenig in kaltem Weingeist, nicht in Aether; zwischen 150° und 200° schmelzen sie und in höherer Temperatur destillirt ein Oel über; von Salpetersäure werden sie mit rother Farbe gelöst, von Chlorwasser roth gefärbt aber nicht gelöst.

Die Säure scheint zweibasisch zu sein.

Das Ammoniaksalz, Kalisalz und Natronsalz bräunen sich rasch an der Luft. Das Kalisalz wird durch Weingeist in Blättchen gefällt; es bringt weisse Niederschläge in Chlorbarium, Chlorcalcium und Alaun hervor und fällt Eisenchlorid roth.

Das Barytsalz $Є_{11} H_{10} Ba_2 O_{10}$ wird durch Kochen der Säure mit Barytwasser oder Fällung des Kalisalzes mit Chlorbarium dargestellt.

§. 589. Sinkalin $Є_5 H_{13} N O_2$. Man kocht das Sulfocyansinapin mit Barytwasser, übersättigt das Filtrat vom ausgeschiedenen sinapinsauren Baryt mit Schwefelsäure und fällt die Sulfocyansäure mit Kupfervitriol und Eisenvitriol und endlich mit Barytwasser den Ueberschuss dieser Salze und die Schwefelsäure; das Filtrat, mit Kohlensäure vom Baryt befreit, enthält das kohlensaure Sinkalin, das in das salzsaure Salz verwandelt und mit Silberoxyd zerlegt wird; die Lösuug verdunstet man im Wasserbade.

Farblose oder bräunliche krystallinische Masse, an der Luft zerfliessend und Kohlensäure anziehend, beim Erhitzen sich zersetzend und nach Methylamin riechende Dämpfe ausstossend. Es fällt die meisten Metalloxyde aus ihren Lösungen, löst im Ueberschuss zugesetzt die Thonerde und das Chromoxyd wieder auf; es löst Schwefel und Säuren entwickeln aus dieser Lösung Schwefelwasserstoff und fällen Schwefel.

Mit Salzsäure, Salpetersäure und Kohlensäure bildet es zerfliessliche Salze. — Die salzsaure Verbindung mit Platinchlorid verdunstet, giebt schöne Krystalle $Є_5 H_{13} N O_2, H Єl, Pt Єl_2$; Goldchlorid bringt darin einen gelben, aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirenden Niederschlag, $Є_5 H_{13} N O_2, H Єl, Au Єl_3$, hervor.

§. 590. Myronsäure und Myrosin. In dem schwarzen Senfsamen soll myronsaures Kali enthalten sein, das in Berührung mit dem Myrosin, im schwarzen und auch weissen Senfsamen vorkommend, das Senföl liefert.

Der ausgepresste schwarze Senfsamen wird mit Alkohol von fremdartigen Substanzen befreit, mit warmem Wasser das myronsaure Kali ausgezogen, die Lösung zum Syrup verdunstet, schleimige Substanzen mit schwachem Alkohol gefällt und das Filtrat zur Krystallisation concentrirt. — Man erhält grosse farblose, an der Luft und bei 100° unveränderliche Krystalle des myronsauren Kali's, die man mit Weinsäure zersetzt und mit Alkohol die Myronsäure auszieht oder in das Barytsalz verwandelt und dieses mit Schwefelsäure zerlegt. Die Myronsäure bleibt beim Verdunsten als geruchloser Syrup, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, beim Kochen der wässrigen Lösung Schwefelwasserstoff entwickelnd und mit Myrosin Senföl gebend; sie enthält Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff. Die myronsauren Salze sind löslich in Wasser.

Das Myrosin stellt man aus weissem Senfsamen durch Ausziehen mit kaltem Wasser, Verdunsten des Auszugs bei einer Temperatur unter 40° und Fällung mit Weingeist dar. Es gleicht dem Albumin und ist löslich in Wasser; die Lösung schäumt und wird durch Siedhitze, Alkohol und Säuren coagulirt. Mit myronsauren Salzen entwickelt es Senföl, mit Amygdalin aber keine Blausäure.

§. 591. Flüchtige Oele, welche Schwefelallyl und andere Allylverbindungen enthalten. In einigen Pflanzen scheint sich das Schwefelallyl und Sulfocyanallyl erst bei dem Maceriren mit Wasser zu bilden. Um diese Bestandtheile in den Oelen zu erkennen, sättigt man mit Ammoniak und destillirt mit Wasser; aus dem Rückstande krystallisirt Thiosinnamin, wenn Sulfocyanallyl zugegen war; das Destillat wird mit Schwefelsäure gesättigt und wieder destillirt, es geht dann Schwefelallyl über, welches mit Platinchlorid gefällt wird.

Schwefelallyl findet sich in dem flüchtigen Oel der Wurzel von Allium sativum, in den Blättern von Alliaria officinalis, die Wurzel enthält Sulfocyanallyl; beide finden sich auch im Samen und Kraut von Thlapsi arvense, von Iberis amara, im Samen von Capsella Bursa Pastoris, Raphanus raphanistrum und Sisymbrium Nasturtium. — Die Oele von Cochlearia armoracia und draba, Lepidium ruderale, sativum und campestre, von Brassica napus und Cheiranthus annuus enthalten ähnliche Oele; auch das flüchtige Oel von Asa-foetida scheint hieher zu gehören.

§. 592. Mit der Reihe der fetten Säuren ($\text{Ȼ}_n \text{Ħ}_{2n} O_4$) im nahen Zusammenhange steht eine Reihe zweibasischer Säuren ($\text{Ȼ}_n \text{Ħ}_{2n-2} O_8$ §. 21), deren niedrigstes Glied die Oxalsäure, deren höchstes bis jetzt bekanntes Glied die Sebacylsäure ist. Diese zweibasischen Säuren können aus jenen durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten werden und liefern vielleicht beim Schmelzen mit Kalihydrat wieder einbasische Säuren.

(Letztere Umwandlung würde nach der Formel:

$$\underset{\text{Zweibasische Säure}}{\text{Ȼ}_n \text{Ħ}_{2n-2} O_8} + 2 K \text{Ħ} O_2 = \text{Ȼ} K_2 O_6 + \underset{\text{Einbasische Säure}}{\text{Ȼ}_{n-1} \text{Ħ}_{2(n-1)} O_4} + 2 \text{Ħ} O$$

vor sich gehen.)

Oxalylgruppe.

§. 593. Das Radical dieser Gruppe, das **Oxalyl** $\text{Ȼ}_2 O_4$ ist äquivalent 2 Aeq. Ħ und die vorzüglichsten Verbindungen desselben sind:

$$\left.\begin{matrix}\text{Ħ}_2\\ \text{Ħ}_2\end{matrix}\right\} O_4; \quad \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_2 O_4\\ \text{Ħ}_2\end{matrix}\right\} O_4; \quad \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_2 O_4\\ \text{Ħ} R\end{matrix}\right\} O_4 \quad - \quad \left.\begin{matrix}\text{Ȼ}_2 O_4\\ R_2\end{matrix}\right\} O_4 \text{ *)}.$$

Typus Oxalsäure Saure — neutrale Oxalsäureäther.

$$N_2 \left\{\begin{matrix}\text{Ħ}_2\\ \text{Ħ}_2\\ \text{Ħ}_2\end{matrix}\right.; \quad N_2 \left\{\begin{matrix}\text{Ȼ}_2 O_4\\ \text{Ħ}_2\\ \text{Ħ}_2\end{matrix}\right.; \quad N_2 \left\{\begin{matrix}\text{Ȼ}_2 O_4\\ (\text{Ȼ}\text{Ħ}_3)_2\\ \text{Ħ}_2\end{matrix}\right.;$$

Typus Oxamid Dimethyloxamid.

$$\left.\begin{matrix}N\text{Ħ}_4\\ \text{Ħ}\end{matrix}\right\} O_2; \quad \left.\begin{matrix}N\text{Ħ}_2(\text{Ȼ}_2 O_4)\\ \text{Ħ}\end{matrix}\right\} O_2; \quad \left.\begin{matrix}N\text{Ħ}(\text{Ȼ}\text{Ħ}_3)(\text{Ȼ}_2 O_4)\\ \text{Ħ}\end{matrix}\right\} O_2; \quad \left.\begin{matrix}N\text{Ħ}_2(\text{Ȼ}_2 O_4)\\ \text{Ȼ}\text{Ħ}_3\end{matrix}\right\} O_2.$$

Typus Oxaminsäure Methyloxaminsäure Oxaminsäure-Methyläther.

Oxalsäure $\text{Ȼ}_2 \text{Ħ}_2 O_8 + 4$ aq.

§. 594. Sie ist ein häufiger Bestandtheil der Pflanzen und findet sich in denselben in der Regel als saures Kalisalz und als Kalksalz; der oxalsaure Kalk kommt in den Harnsedimenten vor und ist in einigen Harnsteinen (Maulbeersteinen) gefunden worden.

Die Oxalsäure bildet sich bei Einwirkung der kochenden Salpetersäure und des schmelzenden Kalihydrats auf die meisten organischen Verbindungen; Ameisensäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Zucker, Gummi, Stärke, Leim, Harnsäure u. s. w. liefern beim Schmelzen mit Kalihydrat diese Säure, häufig zugleich Essigsäure. Bei freiwilliger Zersetzung des Cyans mit Wasser tritt Oxalsäure auf. (§. 90.)

*) R bedeutet ein Alkoholradical.

Den ausgepressten Saft der Oxalisarten — der saures oxalsaures Kali enthält — fällt man mit Bleizucker, zerlegt den aus oxalsaurem Bleioxyd bestehenden Niederschlag mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff und verdunstet das Filtrat zur Krystallisation.

Zucker wird mit 8 Theilen Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. in einem Kolben erwärmt, bis keine Dämpfe von salpetriger Säure mehr entweichen und die Flüssigkeit dann in gelinder Wärme auf $\frac{1}{6}$ des ursprünglichen Vol. eingedampft; nach einiger Zeit erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, von welchem man die Mutterlauge erst abtropfen und darauf von porösen Steinen einsaugen lässt. Durch Verdunsten der Mutterlauge wird noch mehr Oxalsäure gewonnen. Zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure lässt man die Krystalle an einem warmen Orte verwittern und krystallisirt endlich aus heissem Wasser um.

Die Oxalsäure krystallisirt in grossen, durchsichtigen Prismen, die in trockner Luft die 4 Aeq. aq. verlieren, in 15,5 Thl. Wasser von 10°, in sehr wenig heissem Wasser und auch in heissem Weingeist löslich sind.

Bei 98° schmilzt die Säure in ihrem Krystallwasser, bei 110° beginnt schon die Zersetzung, welche zwischen 120° und 130° sehr lebhaft ist; die Zersetzungsproducte sind Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ameisensäure und Wasser,

$$\underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_8} = \underset{\text{Kohlen-säure.}}{CO_4} + \underset{\text{Ameisen-säure.}}{CH_2O_4}; \quad CH_2O_4 = \underset{\text{Kohlen-oxyd.}}{CO_2} + 2HO.$$

Die entwässerte Säure sublimirt bei 165° unter theilweiser Zersetzung.

Oxydirende Substanzen verwandeln die Oxalsäure in Kohlensäure. Salpetersäure wirkt selbst in der Siedhitze langsam ein. Chlor bildet mit der wässrigen Lösung Kohlensäure und Salzsäure; Bleisuperoxyd, Braunstein und Chromsäure werden unter Kohlensäureentwickelung in niedrigere Oxydationsstufen übergeführt, die sich mit einem andern Theil der Säure zu oxalsauren Salzen vereinigen. Gold wird aus seinen Lösungen metallisch ausgeschieden.

Concentrirte Schwefelsäure zerlegt sie beim Erwärmen in gleiche Vol. Kohlensäure und Kohlenoxyd und in Wasser,

$$C_2H_2O_8 = CO_4 + CO_2 + 2HO;$$

ebenso wirkt Salzsäuregas auf feuchte Oxalsäure.

Phosphorchlorid bildet damit Kohlensäure, Kohlenoxyd, Phosphoroxychlorid und Salzsäure,

$$C_2H_2O_8 + PCl_5 = CO_4 + CO_2 + PCl_3O_2 + 2HCl.$$

Sie wird in der Färberei und zum Bleichen des Strohs angewandt.

Die Oxalsäure gehört zu den stärksten organischen Säuren; sie röthet stark Lackmus und treibt die Kohlensäure und viele andere Säuren aus ihren Salzen. Ausser den neutralen und sauren sind noch vierfach saure oxalsaure Salze bekannt. Mit Ausnahme der Alkalisalze sind die meisten unlöslich oder schwer löslich in Wasser. Beim Erhitzen der trocknen Salze entwickelt sich entweder Kohlenoxyd und es bleibt ein kohlensaures Salz — oxalsaure Alkalien und alkalische Erde, — oder entwickeln sich Kohlensäure und Kohlenoxyd und es bleibt ein Metalloxyd — oxalsaure Magnesia, oxalsaures Zinkoxyd u. s. w. — oder es entwickelt sich nur Kohlensäure und ein regulinisches Metall bleibt zurück — oxalsaures Nickeloxyd, Kupferoxyd u. s. w. In einigen Fällen bildet sich beim Glühen eines oxalsauren Salzes bei Luftabschluss ein Suboxyd des Metalls, z. B. aus dem Bleioxyd und Kadmiumoxydsalze. Beim Schmelzen mit über-

schüssigem Kalihydrat liefern die oxalsauren Salze unter Wasserstoffentwickelung kohlensaures Kali.

Die Oxalsäure und ihre löslichen Salze können leicht an dem weissen in Essigsäure unlöslichen, in den Mineralsäuren löslichen Niederschlage, den sie in Kalksalzen — sogar in Gypslösung — hervorbringen, erkannt werden. Dann auch an dem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, welche gleiche Vol. Kohlenoxyd und Kohlensäure entwickelt.

Oxalsaures Ammoniak. Neutrales $C_2 (NH_4)_2 O_8 + 2$ aq. Prismen, die in warmer Luft ihr Krystallwasser verlieren und beim Erhitzen Oxamid bilden.

Saures $C_2 H (NH_4) O_8 + 2$ aq. Es ist in Wasser weniger löslich, als das neutrale Salz und liefert beim Erhitzen Oxamid und Oxaminsäure.

Vierfach saures. $C_2 H (NH_4) O_8$, $C_2 H_2 O_8 + 4$ aq. In warmem Wasser leicht lösliche Krystalle, die bei 100° das Krystallwasser verlieren.

Oxalsaures Methylamin. Neutrales $2 (C H_5 N)$, $C_2 H_2 O_8$. Es ist ein schwierig krystallisirendes Salz, das beim Erhitzen Dimethyloxamid liefert.

Saures. Es ist leichter in Krystallen zu bekommen, als das neutrale Salz; bis auf 160° erhitzt entsteht ein Sublimat von Methyloxaminsäure und zugleich bildet sich Dimethyloxamid.

Oxalsaures Aethylamin $2(C_2H_7N)$,$C_2H_2O_8$. Kleine, glänzende Krystalle, beim Erhitzen unter Wasserverlust in Diäthyloxamid übergehend.

Oxalsaurer Harnstoff $2 (C H_4 N_2 O_2)$, $C_2 H_2 O_8$. Weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich in 23 Thl. kaltem Wasser, in viel weniger heissem Wasser löst und daraus in Krystallen anschiesst.

Oxalsaures Kali. Neutrales $C_2 K_2 O_8 + 2$ aq. In Wasser leicht lösliche, in Weingeist unlösliche Krystalle.

Saures (Kleesalz) $C_2 H K O_8 + 2$ aq. Es kommt in vielen Rumex- und Oxalisarten vor und wird aus dem Safte dieser Pflanzen beim Verdunsten gewonnen. In 40 Thle. kaltem, in 6 Thle. heissem Wasser ist es löslich, in Weingeist unlöslich.

Vierfach saures $C_2 H K O_8$, $C_2 H_2 O_8 + 4$ aq. Schöne Prismen, welche sich in 20 Thle. Wasser von 20° lösen.

Oxalsaures Natron. Neutrales. $C_2 Na_2 O_8$. Die Krystalle sind in 26 Thle. Wasser von 21° und in 16 Thle. kochendem Wasser löslich. — Saures $C_2 H Na O_8 + 2$ aq.

Oxalsaurer Baryt. Das neutrale Salz, $C_2 Ba_2 O_8 + 2$ aq., ist ein weisser, in 200 Thle. Wasser löslicher Niederschlag; das saure Salz, $C_2 H Ba O_8 +$ aq. scheidet sich in kleinen Krystallen aus einer Mischung von Oxalsäure und Chlorbarium ab.

Oxalsaurer Strontian $C_2 Sr_2 O_8 + 2$ aq. Weisser, in 1920 Thle. kochendem Wasser löslicher Niederschlag.

Oxalsaurer Kalk $C_2 Ca_2 O_8 + 4$ aq. Er findet sich sehr verbreitet in den Pflanzen und auch im Urin und andern Flüssigkeiten der Thiere. In Wasser, Essigsäure und Salmiak ist er ganz unlöslich, in Salzsäure und Salpetersäure löslich. Aus der heissen Lösung in concentrirter Salzsäure scheiden sich Krystalle ab $C_2 Ca_2 O_8$, $2 Ca Cl + 14$ aq., die durch Wasser sogleich in Chlorcalcium und oxalsauren Kalk zerlegt werden.

Oxalsaure Magnesia $C_2 Mg_2 O_8 + 4$. In Wasser wenig löslicher Niederschlag. Mit dem Ammoniak bildet die oxalsaure Magnesia Doppelsalze $C_2 Mg (NH_4) O_8$, $C_2 Mg_2 O_8 + 2$ aq. und $2 (C_2 (NH_4)_2 O_8)$, $C_2 Mg (NH_4) O_8 + 4$ aq. und auch mit dem Kali $C_2 K Mg O_8 + 6$ aq.

Oxalsaure Thonerde. Die Lösung der Thonerde in Oxalsäure hinterlässt beim Verdunsten eine amorphe, zerfliessliche Masse.

Oxalsaures Chromoxyd. Oxalsaures Ammoniak erzeugt in Chromchloridlösung einen grünen Niederschlag. — Chromoxydhydrat löst sich in Oxalsäure mit rother Farbe, die beim Kochen in grün übergeht, mit der Zeit aber wieder roth wird; beim freiwilligen Verdunsten bleibt eine violette, beim Verdunsten in der Wärme eine grüne, glasige Masse. — Mit den oxalsauren Alkalien und Erden bildet das oxalsaure Chromoxyd 2 Reihen von Salzen: blaue, nach der Formel $C_2\,cr\,M\,O_8$ und rothe, nach der Formel $C_2\,cr\,M\,O_8, C_2\,cr_2\,O_8$ zusammengesetzt *).

Oxalsaures Chromoxyd-Ammoniak. Blaues $C_2\,cr\,(NH_4)\,O_8 + 2$ aq. Blättchen, beim Verdunsten einer Lösung des Chromoxydhydrats in saurem oxalsauren Ammoniak anschiessend.

Rothes $C_2\,cr\,(NH_4)\,O_8, C_2\,cr_2\,O_8 + 8$ aq., wird wie das blaue erhalten.

Oxalsaures Chromoxyd-Kali. Blaues $C_2\,cr\,K\,O_8 + 2$ aq. Grosse Krystalle, im reflectirten Lichte schwarz, im durchfallenden blau erscheinend. Sie werden durch Sättigen einer heissen Kleesalzlösung mit Chromoxydhydrat gewonnen.

Rothes $C_2\,cr\,K\,O_8, C_2\,cr_2\,O_8 + 4$ aq. Vierfach saures oxalsaures Kali wird mit Chromoxydhydrat gesättigt. Man erhält beim Stehen der concentrirten Lösung kleine Tafeln oder Körner.

Mit Natron, Baryt und Kalk bildet das oxalsaure Chromoxyd blaue Krystalle von der Zusammensetzung $C_2\,cr\,Na\,O_8 + 3$ aq.; $C_2\,cr\,Ba\,O_8 + 4$ aq. u. 6 aq.; $C_2\,cr\,Ca\,O_8 + 6$ aq. u. 12 aq.

Oxalsaures Uranoxydul $C_2\,Ur_2\,O_8 + 6$ aq. Grünweisser Niederschlag, den Oxalsäure in einer Uranchlorürlösung hervorbringt.

Oxalsaures Uranoxyd $C_2\,(Ur_2\,O_2)_2\,O_8 + 6$ aq. setzt sich in gelben Krystallkörnern aus den heissen gemischten Lösungen von Oxalsäure und salpetersaurem Uranoxyd ab. — Mit Ammoniak und Kali bildet es Doppelsalze $C_2\,(Ur_2\,O_2)\,(NH_4)\,O_8 + 4$ aq. und $C_2\,(Ur_2\,O_2)\,K\,O_8 + 3$ aq.

Oxalsaures Manganoxydul scheidet sich als röthliches krystallinisches Pulver beim Lösen des kohlensauren Manganoxyduls in Oxalsäure ab; in Wasser ist es fast unlöslich, in neutralem oxalsaurem Ammoniak dagegen leicht löslich und liefert beim Verdampfen kleine farblose Nadeln: $C_2\,Mn\,(NH_4)\,O_8 + 4$ aq. Das oxalsaure Manganoxydul wird bei 100° — 120° wasserfrei und hinterlässt dann beim Erhitzen im Verbrennungsrohr reines Manganoxydul.

Oxalsaures Eisenoxydul $C_2\,Fe_2\,O_8 + 3$ aq. Es findet sich in Braunkohlenlagern als gelbe, meistens derbe Masse und wird dann Humboldtit genannt. Kleine gelbe Krystalle mit 4 Aeq. aq. werden durch Fällen einer Eisenvitriollösung mit oxalsaurem Kali erhalten; diese hinterlassen beim Erhitzen Eisenoxydul, das sich an der Luft von selbst entzündet. —

Oxalsaures Eisenoxyd wird als gelbes Pulver durch oxalsaures Kali aus einer Eisenoxydlösung gefällt; in Oxalsäure ist es löslich. Eisenoxydhydrat löst sich in einer heissen Auflösung des sauren oxalsauren Ammoniaks und setzt beim Verdunsten grünliche Krystalle ab: $C_2\,fe\,(NH_4)\,O_8$. Mit Kleesalz werden auf gleiche Weise grüne Blättchen erhalten: $C_2\,fe\,K\,O_8 + 2$ aq. — Aehnliche Verbindungen, die Natron, Baryt, Strontian und Kalk enthalten, sind bekannt.

Oxalsaures Nickeloxyd $C_2\,Ni_2\,O_8 + 4$ aq. ist ein grünlicher, in Wasser nicht, aber in Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak löslicher Niederschlag; die Lösung in oxalsaurem Ammoniak giebt mit Ammoniak erst einen grünen Niederschlag, der im Ueberschuss des Ammoniaks mit blauer Farbe löslich ist; dieser Niederschlag ist zusammengesetzt $C_2\,Ni\,(NH_3\,Ni)\,O_8 + 6$ aq.

Oxalsaures Kobaltoxyd $C_2\,Co_2\,O_8 + 4$ aq. Rothes, in Wasser und

*) $cr = \frac{1}{3}\,Cr$, also $Cr\,O_3 = 3\,cr\,O$.

Oxalsäure unlösliches Pulver, das bei Digestion des kohlensauren Kobaltoxyds mit Oxalsäure sich bildet. Von wässrigem Ammoniak wird es gelöst und die Lösung setzt beim Stehen an der Luft grosse rothe, in Wasser und Ammoniak wenig lösliche Krystalle ab, die beim Kochen mit Kali Ammoniak entwickeln und braunes Kobaltsysquioxyd geben; die Zusammensetzung der Krystalle ist $C_2 \left[N \begin{cases} co \\ NH_4 \\ H \\ H \end{cases} \right]_2 O_8 + 2\,aq.$ *).

Oxalsaures Zinkoxyd $C_2 Zn_2 O_8 + 4\,aq.$ Weisser, in Wasser kaum, dagegen in Ammoniak und heisser Salmiaklösung löslicher Niederschlag.

Wird kohlensaures Zinkoxyd mit saurem oxalsaurem Ammoniak digerirt, so schiessen beim Verdunsten des Filtrats warzige Krystalle an: $C_2 Zn_2 O_8$, $2(C_2(NH_4)_2 O_8) + 6\,aq.$ Oxalsaures Kali-Zinkoxyd $C_2 Zn K O_8 + 4\,aq.$ fällt in Form kleiner Tafeln beim Erkalten einer heissen Lösung des oxalsauren Zinkoxyds in oxalsaurem Kali.

Oxalsaures Kadmiumoxyd $C_2 Cd_2 O_8 + 4\,aq.$ Weisser, krystallinischer Niederschlag.

Oxalsaures Kupferoxyd. Blaugrüner Niederschlag, der sich in neutralem oxalsaurem Ammoniak, Kali und Natron löst und damit blau gefärbte krystallinische Doppelsalze von der Zusammensetzung $C_2 Cu (NH_4) O_8 + aq.$; $C_2 Cu K O_8 + 2\,aq.$ u. $4\,aq.$; $C_2 Cu Na O_8 + 2\,aq.$ bildet. Durch Behandlung des oxalsauren Kupferoxyds mit Ammoniak entstehen zwei andere Salze: $C_2 (NH_3 Cu)_2 O_8 + 2\,aq.$ und $C_2 Cu (NH_3 Cu) O_8$.

Oxalsaures Bleioxyd $C_2 Pb_2 O_8$. Weisser, in Essigsäure und Ammoniak unlöslicher Niederschlag. Bis auf 300° in einem verschlossenen Gefässe erhitzt, entwickelt er Kohlensäure, Kohlenoxyd und hinterlässt Bleisuboxyd ($Pb_2 O$). — Ein basisch oxalsaures Bleioxyd $C_2 Pb_2 O_8, 4\,Pb\,O$ wird aus einer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Mit salpetersaurem Bleioxyd geht das oxalsaure Bleioxyd eine in Tafeln krystallisirende Verbindung, $C_2 Pb_2 O_8$, $2\,N Pb O_6 + 4\,aq.$ ein, die beim Vermischen von Oxalsäure, Salpetersäure und Bleizuckerlösung entsteht; durch Wasser wird sie zersetzt.

Oxalsaures Wismuthoxyd $C_2 bi_2 O_8 + 2\,aq.$ **) ist ein weisses, krystallinisches Pulver, bei Behandlung des Wismuthoxyds mit Oxalsäure entstehend.

Oxalsaures Quecksilberoxydul $C_2 Hg_2 O_8 + 2\,aq.$ Weisser Niederschlag.

Oxalsaures Quecksilberoxyd $C_2 Hg_2 O_8 + 2\,aq.$ Ebenfalls ein weisser Niederschlag, der sich bei Digestion mit überschüssigem Ammoniak in ein weisses, amorphes Pulver von der Zusammensetzung $C_2 (N Hg_4)_2 O_8 + 4\,aq.$ verwandelt und das beim Erhitzen explodirt.

Oxalsaures Silberoxyd $C_2 Ag_2 O_8$. Weisser, bei 140° explodirender Niederschlag, der in verdünnter Salpetersäure löslich ist.

Platinoxyd-Natron löst sich in wässriger Oxalsäure unter Kohlensäureentwicklung und setzt beim Erkalten kupferrothe Nadeln von oxalsaurem Platinoxydul ab. Der in Platinchlorid durch Natron erzeugte Niederschlag löst sich in Oxalsäure mit gelber Farbe und liefert gelbe Krystalle.

§. 595. Methyloxalsäure $C_3 H_4 O_8$. Aus der Mutterlauge von der Bereitung des Oxalsäure-Methyläthers ist das Barytsalz in tafelförmigen Krystallen dargestellt. Die freie Säure krystallisirt nicht und zersetzt sich leicht.

Oxalsäure-Methyläther $C_4 H_6 O_8$. Holzgeist, Schwefelsäure und Oxalsäure (oder Kleesalz) werden mit einander destillirt; das

*) co = ⅔ Co.
**) bi = ⅓ Bi.

Destillat hinterlässt beim freiwilligen grosse Tafeln des Aethers, die bei 51° schmelzen und bei 163°,5 sieden; in Wasser sind sie löslich, zerlegen sich aber bald in der Lösung in Holzgeist und Oxalsäure; Alkalien bewirken diese Zersetzung sehr schnell.

Trocknes Ammoniakgas verwandelt den Oxalsäure-Methyläther in Methylalkohol und Oxaminsäure-Methyläther,

$$C_4 H_6 O_8 + N H_3 = \underset{\text{Methylalkohol}}{C H_4 O_2} + \underset{\text{Oxaminsäure-Methyläther}}{C_3 H_5 N O_6};$$

wässriges Ammoniak erzeugt Methylalkohol und Oxamid,

$$C_4 H_6 O_8 + 2 N H_3 = 2 \underset{\text{Methylalkohol.}}{C H_4 O_2} + \underset{\text{Oxamid.}}{C_2 H_4 N_2 O_4}.$$

Chlor wirkt sehr langsam auf den Aether ein.

Das erste Product, welches Chlor mit dem geschmolzenen Aether bildet, $C_4 H_2 Cl_4 O_8$, ist ein flüchtiges Liquidum, das sich mit Wasser sogleich in Kohlenoxyd, Oxalsäure und Salzsäure zerlegt,

$$C_4 H_2 Cl_4 O_8 + 4 H O = 2 C O_2 + C_2 H_2 O_8 + 4 H Cl.$$

Unter Einfluss des Sonnenlichts entsteht durch Chlor der Perchloroxalsäure-Methyläther $C_4 Cl_6 O_8$; Blätter, die stark nach Chlorkohlenoxyd riechen, bei 350° in Kohlenoxyd und Carbonylchlorür,

$$C_4 Cl_6 O_8 = C O_2 + 3 C O_2 Cl_2;$$

von Alkohol in Oxaläther, Chlorkohlensäureäther und Salzsäure,

$$C_4 Cl_6 O_8 + 4 C_2 H_6 O_2 = \underset{\text{Oxaläther}}{C_6 H_{10} O_8} + 2 \underset{\text{Chlorkohlensäureäther}}{C_3 H_5 Cl O_4} + 4 H Cl;$$

und von Holzgeist und Amylalkohol auf analoge Weise zersetzt werden. Ammoniakgas verwandelt sie in Salmiak, Carbamid und eine braune Substanz, Kalilauge bildet damit oxalsaures und kohlensaures Kali und Chlorkalium.

Aethyloxalsäure $C_4 H_6 O_8$. Der neutrale Oxalsäureäther wird mit einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge Kali, beide in weingeistiger Lösung, vermischt; es scheiden sich Blättchen des Kalisalzes $C_4 H_5 K O_8$ ab, die sich schon bei 100° und mit Alkalien sogleich zerlegen. Aus der weingeistigen Lösung des Kalisalzes können nach vorsichtigem Zusatz von Schwefelsäure durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd das Baryt und Bleisalz dargestellt werden, aus welchen dann durch Zersetzung mit Schwefelsäure die Aethyloxalsäure abgeschieden wird; diese zerlegt sich bei Concentration ihrer Lösung.

Quintichloräthyloxalsäure $C_4 H Cl_5 O_8$. Das Ammoniaksalz dieser Säure wird mit einer bekannten Menge Soda vorsichtig verdunstet, dann mit der zur Neutralisation der Soda hinreichenden Menge Schwefelsäure versetzt und aus der wiederum vorsichtig zur Trockne gebrachten Masse die Quintichloräthyloxalsäure mit absolutem Alkohol ausgezogen. Sie besteht aus kleinen, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslichen und zerfliesslichen Nadeln.

Das Ammoniaksalz $C_4 Cl_5 (N H_4) O_8$ entsteht durch Verdunsten einer Lösung des fünffach gechlorten Oxaminsäure-Aethyläthers (§. 600) in Ammoniak

und bildet eine sehr zerfliessliche Salzmasse, die beim Erhitzen erst schmilzt und sich darauf zersetzt.

Oxalsäure-Aethyläther $Є_6 H_{10} O_8$. Man unterwirft ein Gemisch von 1 Thl. Kleesalz, 1 Thl. Alkohol und 2 Thle. concentrirter Schwefelsäure der Destillation, fällt aus dem Destillat mit Wasser den Oxaläther und rectificirt ihn nach dem Trocknen über Chlorcalcium. Lässt man auf die in einer tubulirten Retorte zum Schmelzen erhitzte Oxalsäure absoluten Alkohol tropfen, so entsteht dasselbe Produkt. — Farbloses, öliges Liquidum, aromatisch riechend, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss, in Wasser wenig löslich; längere Zeit mit letzterem in Berührung, wird der Oxaläther zersetzt; er siedet bei 186⁰ und die Dampfdichte ist 5,1. — Weingeistiges Kali in geringer Menge zugesetzt bildet äthyloxalsaures Kali, überschüssiges Kali dagegen oxalsaures Kali; gasförmiges Ammoniak erzeugt Oxaminsäure-Aethyläther, wässriges Ammoniak Oxamid; Kalium entwickelt Kohlenoxyd und es entsteht Kohlensäure-Aethyläther (§. 301).

Zinnchlorür in Oxaläther getropft scheidet kleine Nadeln $Є_6 H_{10} O_8$, $2 Sn Єl_2$ ab, die von Wasser zersetzt werden.

Chlor führt den Oxaläther im Sonnenlicht in

Perchloroxalsäure-Aethyläther $Є_6 Єl_{10} O_8$ über. — Farblose geruchlose Krystalle, anfangs durchsichtig, mit der Zeit undurchsichtig werdend, bei 144⁰ schmelzend, bei rascher Destillation sich in Chlorkohlenoxyd, Kohlenoxyd und Trichloracetylchlorür zersetzend,

$$Є_6 Єl_{10} O_8 = Є O_2 Єl_2 + Є O_2 + \underset{\text{Trichloracetylchlorür.}}{2 Є_2 Єl_4 O_2};$$

auch beim Aufbewahren erleidet er dieselbe Metamorphose. Wasser löst diesen Perchloräther nicht, aber von feuchter Luft wird er allmälig zersetzt; Weingeist, Holzgeist, Amylalkohol, Aceton und Terpentinöl zerlegen ihn sogleich, Aether und Essigäther langsamer; es treten hierbei zahlreiche Producte auf.

Ammoniakgas bildet unter anderen Producten fünffach gechlorten Oxaminsäure-Aethyläther; wässriges Ammoniak zersetzt ihn mit Heftigkeit und es entstehen Oxamid, Trichloracetamid und Salmiak. Kali wird davon in oxalsaures und trichloressigsaures Kali und in Chlorkalium verwandelt,

$$Є_6 Єl_{10} O_8 + 8 H O = \underset{\text{Oxalsäure}}{Є_2 H_2 O_8} + \underset{\text{Trichloressigs.}}{2 Є_2 H Єl_3 O_4} + 4 H Cl.$$

Oxalsäure-Aethyl-Methyläther $Є_5 H_8 O_8$. Aethyloxalsaures Kali wird mit methylschwefelsaurem Kali destillirt. Schwach aromatisch riechendes Liquidum, schwerer als Wasser und unlöslich darin; es siedet zwischen 160⁰ und 170⁰ und die Dampfdichte ist 4,67. Heisses Wasser zersetzt den Aether in Oxalsäure, Weingeist und Holzgeist, Ammoniak fällt Oxamid und bildet dieselben Alkohole.

Amyloxalsäure $Є_7 H_{12} O_8$. Man kocht Amylalkohol mit überschüssiger Oxalsäure; am Boden des Gefässes scheidet sich die Amyloxalsäure als ölige, nach Wanzen riechende Flüssigkeit ab, die bei der Destillation in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasser und Oxalsäure-Amyläther zerfällt,

$$2 Є_7 H_{12} O_8 = \underset{\text{Oxalsäure-Amyläther.}}{Є_{12} H_{22} O_8} + Є O_4 + ЄO_2 + 2 H O.$$

Die Salze dieser Säure sind wenig beständig.

Das Kalisalz besteht aus schönen, fettig anzufühlenden Blättchen.

Das Kalksalz $C_7 H_{11} Ca O_8 + 2$ aq. krystallisirt in Schuppen, die sich schon bei 100° zersetzen.

Das Silbersalz $C_7 H_{11} Ag O_8$ bildet schwer lösliche Blättchen, die sich mit der Zeit zersetzen.

Oxalsäure-Amyläther $C_{12} H_{22} O_8$. Er wird durch Destillation der Amyloxalsäure gewonnen und ist ebenfalls ein nach Wanzen riechendes Oel, das bei 265° siedet und dessen Dampfdichte 8,4 ist. Von Wasser und Alkalien wird er zersetzt, gegen gasförmiges und wässriges Ammoniak verhält er sich wie die Oxalsäure-Methyl- und Aethyläther.

Oxalsäure-Amyl-Methyläther und Oxalsäure-Amyl-Aethyläther werden durch Destillation von amyloxalsaurem mit methylschwefelsaurem Kali und von amylschwefelsaurem mit äthyloxalsaurem Kali erhalten.

Oxamid $C_2 H_4 N_2 O_4$.

§. 596. Wässriges Ammoniak wird mit Oxaläther zusammengebracht, oder neutrales oxalsaures Ammoniak der trocknen Destillation unterworfen. Bei letzterer Operation entwickeln sich Kohlenoxyd, Kohlensäure, Cyan, Ammoniak, Wasser und Oxamid, während etwas Kohle in der Retorte bleibt. Das oxalsaure Ammoniak verwandelt sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen auf 220° in kohlensaures Ammoniak und Kohlenoxyd. — Das Oxamid ist ein weisses, geruchloses und geschmackloses Pulver, das in kaltem Wasser und in Alkohol unlöslich ist, in heissem Wasser sich etwas löst und daraus in krystallinischen Flocken wieder abscheidet; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es; die Dämpfe desselben durch ein rothglühendes Rohr geleitet werden in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ammoniak, Blausäure und Harnstoff zerlegt.

$$2\,C_2 H_4 N_2 O_4 = C O_4 + C O_2 + N H_4 + \underset{\text{Blausäure}}{C N H} + \underset{\text{Harnstoff}}{C H_4 N_2 O_2}$$

Beim Erhitzen auf 310° in einem verschlossenen Gefässe zerlegt es sich in Cyan, Kohlenoxyd und kohlensaures Ammoniak. Säuren und Alkalien verwandeln es in Oxalsäure und Ammoniak, Wasser wirkt bei 224° ebenso. — Wird zu dem im kochenden Wasser vertheilten Oxamid Quecksilberoxyd gefügt, so entsteht eine weisse, pulverige Verbindung $C_2 H_4 N_2 O_4$, HgO (?); trocknes Quecksilberoxyd soll es in Harnstoff überführen. Chlorwasser verwandelt es in Oxalsäure, Salpetersäure zersetzt sich damit in Kohlensäure, Stickoxydul, Stickgas und Wasser.

§. 597. Dimethyloxamid $C_4 H_8 N_2 O_4$. Oxal aure Methylamin wird der trockenen Destillation unterworfen oder Oxalsäther mit einer Methylaminlösung vermischt. — Die Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln und wird durch Alkalien leicht zerlegt unter Bildung von Oxalsäure und Methylamin.

§. 598. Diäthyloxamid $C_6 H_{12} N_2 O_4$. Es wird aus Aethylamin und Oxaläther, oder aus oxalsaurem Aethylamin dargestellt. Nadeln, die in Wasser und Weingeist leichter löslich sind, als vorige Verbindung und beim Erhitzen in wolligen Krystallen sublimiren.

§. 599. Diamyloxamid $C_{12} H_{24} N_2 O_4$. Es besteht aus Nadeln, die bei 139° schmelzen und in höherer Temperatur sich ohne Rückstand verflüchtigen; in kochendem Weingeist ist es löslich, in Wasser unlöslich.

Oxaminsäure $C_2 H_3 NO_6$.

§. 600. Saures oxalsaures Ammoniak wird auf 220° — 230° erhitzt; es werden Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ameisensäure, Oxamid, Cyan und Ammoniak entwickelt und der Rückstand besteht aus Oxamid und Oxaminsäure. Diese behandelt man mit kaltem Wasser und fällt mit concentrirter Chlorbarium- oder Chlorcalciumlösung das Baryt- oder Kalksalz, aus welchem man mit Schwefelsäure die Oxaminsäure abscheidet. — Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung bleibt die Säure als körniges gelbliches Pulver, das beim Kochen mit Wasser wieder in saures oxalsaures Ammoniak übergeht.

Das Ammoniaksalz $C_2 H_2 (NH_4) NO_6$ bildet kleine sternförmig vereinigte Prismen.

Das Barytsalz $C_2 H_2 Ba NO_6$ schiesst in farblosen Krystallen an.

Das Silbersalz $C_2 H_2 Ag NO_6$ wird als gelatinöser Niederschlag aus Silberlösung durch die vorigen Salze gefällt, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit löst und in seideglänzenden, bald schwarz werdenden Nadeln wieder abscheidet.

Oxaminsäure-Methyläther (Oxamethylan) $C_2 H_2 (CH_3) NO_6$. Geschmolzener Oxalsäure-Methyläther wird mit Ammoniakgas gesättigt und das gebildete Product aus Weingeist umkrystallisirt. Würfelförmige Krystalle, die beim Kochen mit Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak in oxaminsaures Ammoniak übergehen.

Oxaminsäure-Aethyläther (Oxamethan) $C_2 H_2 (C_2 H_5) NO_6$. Ammoniakgas wird in Oxalsäure-Aethyläther geleitet und die entstandene krystallinische Masse aus heissem Weingeist umkrystallisirt; oder man löst Oxalsäure-Aethyläther in weingeistigem Ammoniak und lässt verdunsten. — Rhombische Krystalle, schmelzbar und bei etwa 200° destillirend. Die wässrige Lösung verwandelt sich beim Kochen in Alkohol und saures oxalsaures Ammoniak; Ammoniak führt diesen Aether in Oxamid und Alkohol über,

$$\underset{}{C_4 H_7 NO_6} + NH_3 = \underset{\text{Alkohol}}{C_2 H_6 O_2} + \underset{\text{Oxamid.}}{C_2 H_4 N_2 O_4}.$$

Quintichloroxaminsäure-Aethyläther (Chloroxamethan) $C_4 H_2 Cl_5 NO_6$ entsteht bei Einwirkung des Ammoniaks auf Perchloroxaläther,

$$\underset{\text{Perchlor-oxaläther.}}{C_6 H_{10} O_8} + 2NH_3 = \underset{\text{Trichloracetamid.}}{C_2 H_2 Cl_3 NO_2} + \underset{\text{Chloroxamethan.}}{C_4 H_2 Cl_5 NO_6} + 2HCl.$$

Aus heissem Wasser krystallisirt diese Verbindung in Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, leicht in Alkohol und Aether löslich sind; sie schmilzt bei 134°, sublimirt schon in niedrigerer Temperatur und siedet über 200°. Ammoniak verwandelt sie in quintichloräthyloxalsaures Ammoniak (§. 595), beim Kochen mit Kali wird Ammoniak entwickelt und oxalsaures Kali, Chlorkalium und ein anderes Salz gebildet.

Oxaminsäure-Amyläther (Oxamylan) $\mathrm{C_2\,H_2\,(C_5\,H_{11})\,N\,O_6}$. Gasförmiges oder weingeistiges Ammoniak bringt man mit Oxalsäure-Amyläther zusammen. Das Oxamylan löst sich in Alkohol und krystallisirt beim Verdunsten desselben; mit kochendem Wasser geht es in Amylalkohol und Oxaminsäure über,

$$\mathrm{C_7\,H_{13}\,N\,O_6 + 2\,H\,O = \underset{\text{Amylalkohol.}}{C_5\,H_{12}\,O_2} + \underset{\text{Oxaminsäure.}}{C_2\,H_3\,N\,O_6}}.$$

§. 601. Methyloxaminsäure $\mathrm{C_3\,H_5\,N\,O_6}$. Saures oxalsaures Methylamin wird auf 160° erhitzt; das Destillat und der Rückstand werden in heissem Wasser gelöst, die Lösung sättigt man mit Kreide und filtrirt heiss; es scheidet sich ein Gemenge von methyloxaminsaurem Kalk und Dimethyloxamid ab, welches man bis zur Verflüchtigung des letzteren erhitzt und aus dem Kalksalz die Säure abscheidet. — Die Methyloxaminsäure sublimirt in Krystallen.

Das Kalksalz $\mathrm{C_3\,H_4\,Ca\,N\,O_6}$ setzt sich aus heissem Wasser in kleinen Krystallen ab.

Aethyloxaminsäure $\mathrm{C_4\,H_7\,N\,O_6}$ bildet sich in geringer Menge beim Erhitzen des sauren oxalsauren Aethylamins auf 180°.

Succinylgruppe.

§. 602. Das Radical dieser Gruppe ist das Succinyl $\mathrm{C_4\,H_4\,O_4}$ und die wichtigsten Verbindungen derselben:

$$\underset{\text{Typus}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_4}};\qquad \underset{\text{Bernsteinsäure}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C_4\,H_4\,O_4}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_4}};\qquad \underset{\text{Bernsteinsäureanhydrid.}}{\mathrm{C_4\,H_4\,O_4}\}\,\mathrm{O_2}}$$

$$\underset{\text{Typus}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{H_2}\\ \mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right\}};\qquad \underset{\text{Succinylchlorür.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C_4\,H_4\,O_4}\\ \mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right\}}}$$

$$N_2 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right. ; \quad N_2 \left\{\begin{matrix} C_4 H_4 O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right. ; \quad N_2 \left\{\begin{matrix} C_4 H_4 O_4 \\ C_4 H_4 O_4 \\ C_4 H_4 O_4 \end{matrix}\right.$$

Typus — Succinamid — Trisuccinamid.

$$N \left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right. ; \quad N \left\{\begin{matrix} C_4 H_4 O_4 \\ H \end{matrix}\right. ;$$

Typus — Succinimid

$$\left.\begin{matrix} N H_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 ; \quad \left.\begin{matrix} N H_2 (C_4 H_4 O_4) \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Typus — Succinaminsäure.

Bernsteinsäure $C_4 H_6 O_8$.

§. 603. Sie findet sich im Bernstein, in einigen Braunkohlen, im Terpentin, in Lactuca virosa, Artemisia Absinthium u. s. w.; im thierischen Organismus ist sie in den Echinococcenbälgen gefunden. Sie bildet sich bei Oxydation der Fette mit Salpetersäure (schon aus Buttersäure entsteht sie auf diese Weise) und bei der Gährung des Asparagins und äpfelsauren Kalks.

Bernstein wird der trocknen Destillation unterworfen; das Destillat, aus Bernsteinsäure und brenzlichem Oel bestehend, wird zur Entfernung des letzteren erst zwischen Papier gepresst, der Rest durch Kochen mit Salpetersäure zerstört und endlich die Bernsteinsäure aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Fette werden bis zur vollständigen Lösung mit Salpetersäure gekocht und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. — Rohen äpfelsauren Kalk mit Wasser und Käse angerührt lässt man an einem 30° — 40° warmem Orte mehrere Tage stehen, zerlegt den entstandenen bernsteinsauren Kalk nach dem Abspülen der Mutterlauge mit verdünnter Schwefelsäure, und reinigt die aus der eingedampften Lösung erhaltene Bernsteinsäure durch Umkrystallisiren mit Thierkohle. Zugleich mit der Bernsteinsäure entstehen bei dieser Gährung Essigsäure und Kohlensäure,

$$3\, C_4 H_6 O_{10} = 2\, C_4 H_6 O_8 + C_2 H_4 O_4 + 2\, C O_4 + 2\, H O;$$

Aepfelsäure — Bernsteins. — Essigs.

zuweilen entwickelt sich ausser Kohlensäure auch Wasserstoff und in diesem Falle entsteht neben der Bernsteinsäure auch Buttersäure,

$$2\, C_4 H_6 O_{10} = C_4 H_8 O_4 + 4\, C O_4 + 4\, H.$$

Aepfelsäure — Buttersäure.

Die Bernsteinsäure krystallisirt in geruchlosen, an der Luft unveränderlichen Säulen, schmilzt bei 180° und siedet bei 235°, wobei sie sich in Wasser und Anhydrid zerlegt; sie ist in 5 Thl. Wasser von 16° und in 2,2 Thl. kochendem Wasser, viel weniger in Alkohol und kaum in Aether löslich. Kochende Salpetersäure, Chromsäure, Chlor, eine Mischung von Salzsäure und chlorsaurem Kali sind ohne Einwirkung auf die Bernsteinsäure; mit Schwefelsäureanhydrid vereinigt sie sich zu Sulfobernsteinsäure, Phosphorchlorid verwandelt sie in das Anhydrid, Braunstein und Schwefelsäure entwickeln mit ihr Essig-

säure und beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehen Oxalsäure und ein Kohlenwasserstoff.

Die bernsteinsauren Salze können meistens bis auf 200° ohne Zersetzung erhitzt werden; die Lösungen derselben bringen in Eisenoxydsalzen einen rothbraunen Niederschlag hervor.

Bernsteinsaures Ammoniak. Neutrales $C_4 H_4 (N H_4)_2 O_8$. In Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, die an der Luft Ammoniak verlieren und bei der Destillation sich in Ammoniak, Wasser und Succinimid zerlegen. — Beim Abdampfen der Lösung erhält man Krystalle des sauren Salzes $C_4 H_5 (N H_4) O_8$.

Bernsteinsaures Kali. Neutrales $C_4 H_4 K_2 O_8 + 4$ aq. Zerfliessliche und in Alkohol lösliche Krystalle. — Saures $C_4 H_5 K O_8 + 4$ aq. In Wasser und Alkohol sehr lösliche sechsseitige Säulen. — Beim Verdunsten einer Lösung von 1 Aeq. neutralem bernsteinsauren Kali und 3 Aeq. Bernsteinsäure erhält man vierfach saures Salz $C_4 H_5 K O_8, C_4 H_6 O_8$ (+ 3 aq.).

Bernsteinsaures Natron. Neutrales $C_4 H_4 Na_2 O_8 + 12$ aq. In Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen. — Saures $C_4 H_5 Na O_8 + 6$ aq. (4 aq.)

Bernsteinsaurer Baryt $C_4 H_4 Ba_2 O_8$. Krystallinischer Niederschlag, der sich nicht in Alkohol und Ammoniak, kaum in Wasser und leicht in Essigsäure, Salpetersäure und Salzsäure löst.

Bernsteinsaurer Strontian $C_4 H_4 Sr_2 O_8$, gleicht dem Barytsalz.

Bernsteinsaurer Kalk. Neutraler $C_4 H_4 Ca_2 O_8 + 6$ aq. u. 2 aq. Krystalle mit 6 aq. setzen sich aus den in der Kälte gemischten Lösungen von bernsteinsaurem Natron und Chlorcalcium ab, beim Kochen fallen dagegen Nadeln mit 2 aq. Bei trockner Destillation dieses Salzes geht ein braunes Oel über, worin eine bei 120° siedende, aber noch nicht genauer untersuchte Verbindung, das Succinon enthalten ist. — Saurer $C_4 H_5 Ca O_8 + 2$ aq. In Wasser wenig lösliche Prismen, die schon bei 150° zersetzt werden.

Bernsteinsaure Magnesia $C_4 H_4 Mg_2 O_8 + 12$ aq. In Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche Krystalle; Ammoniak fällt aus der Lösung einen pulverigen Niederschlag: $C_4 H_4 Mg_2 O_8, 4 Mg O, H O$?

Bernsteinsaure Kali-Magnesia $C_4 H_4 K Mg O_8 + 5$ aq. Sechsseitige, in Wasser sehr lösliche Pyramiden.

Bernsteinsaures Zinkoxyd $C_4 H_4 Zn_2 O_8$. Frisch gefälltes kohlensaures Zinkoxyd trägt man in eine siedende Lösung der Bernsteinsäure. Weisses, krystallinisches, in Wasser wenig lösliches Pulver.

Bernsteinsaures Cadmiumoxyd. In Wasser leicht lösliche concenrisch vereinigte Prismen.

Bernsteinsaures Nickeloxyd $C_4 H_4 Ni_2 O_8 + 8$ aq. Grüne warzige Krystalle, die sich in Wasser leicht lösen. — Concentrirte Lösungen der Kobaltsalze geben mit den bernsteinsauren Alkalien einen pfirsichblüthfarbenen Niederschlag.

Bernsteinsaures Eisenoxydul ist ein grünlicher Niederschlag; die Eisenoxydverbindung ist ein rothbrauner, in kaltem Wasser unlöslicher Niederschlag, dem Ammoniak Bernsteinsäure entzieht.

Bernsteinsaures Manganoxydul $C_4 H_4 Mn_2 O_8 + 8$ aq. Amethystfarbene, in Wasser lösliche Prismen.

Bernsteinsaures Uranoxyd $C_4 H_4 (Ur_2 O_2)_2 O_8 + 2$ aq. Salpetersaures Uranoxyd wird mit Bernsteinsäure zur Trockne verdunstet. Beim Ausziehen mit Wasser bleibt das Salz mit gelber Farbe zurück; kochendes Wasser entzieht ihm Bernsteinsäure. Beim Verdunsten der gemischten Lösungen von salpetersaurem Uranoxyd mit überschüssigem bernsteinsaurem Kali entsteht ein gelber Niederschlag, $2 C_4 H_4 (Ur_2 O_2)_2 O_8, C_4 H_4 K_2 O_8 + 2$ aq., der mit Weingeist gewaschen

wird; in Wasser ist er unlöslich, durch langes Waschen damit wird ihm jedoch bernsteinsaures Kali entzogen. — Auf gleiche Weise wird die Natronverbindung $2C_4H_4(Ur_2O_2)O_8, C_4H_4Na_2O_8 + 2$ aq. erhalten.

Bernsteinsaures Chromoxydul $C_4H_4Cr_2O_8 + 2$ aq. Scharlachrother Niederschlag, den bernsteinsaures Natron in einer Chromchlorürlösung hervorbringt.

Bernsteinsaures Kupferoxyd $C_4H_4Cu_2O_8$. Bläulich grünes, krystallinisches Pulver, das sich beim Eintragen von kohlensaurem Kupferoxyd in eine Bernsteinsäurelösung bildet.

Bernsteinsaures Bleioxyd $C_4H_4Pb_2O_8$. Weisser, aus heissen Lösungen sich krystallinisch absetzender Niederschlag. — Basisch essigsaures Bleioxyd fällt aus bernsteinsaurem Natron ein basisches Salz $2C_4H_4Pb_2O_8, 2PbO$; dieselbe Verbindung setzt sich in Krystallen ab, wenn man so lange eine kochende Lösung von bernsteinsaurem Ammoniak in eine kochende Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd giesst, als der Niederschlag noch wieder verschwindet. — Behandelt man das neutrale bernsteinsaure Bleioxyd mit Ammoniak, so bleibt ein weisses Pulver von der Zusammensetzung $C_4H_4Pb_2O_8, 4PbO$.

Bernsteinsaures Silberoxyd $C_4H_4Ag_2O_8$. Weisser, amorpher Niederschlag, bei 150° sich schwärzend.

Salpetersaures Quecksilberoxydul wird durch bernsteinsaures Natron gefällt; in Sublimatlösung entsteht jedoch kein Niederschlag, aber beim Verdunsten des Gemisches setzen sich Nadeln ab.

§. 604. Bernsteinsäure-Methyläther $C_4H_4(CH_3)_2O_8$. Salzsäuregas wird in eine heisse Lösung der Bernsteinsäure in Holzgeist geleitet. — Bei 20° schmelzende und unter 16° wieder erstarrende krystallinische Masse, die bei 198° siedet und deren Dampfdichte 5,29 ist.

Bernsteinsäure-Aethyläther $C_4H_4(C_2H_5)_2O_8$. Salzsäure, Bernsteinsäure und Weingeist werden destillirt, oder man leitet Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Bernsteinsäure; tropft man auf stark erhitzte Bernsteinsäure Alkohol, so wird dieser Aether auch ohne Mitwirkung einer andern Säure gebildet. — Er ist ein bei 214° siedendes öliges Liquidum, dessen Dampfdichte 6,22 ist. — Kalium entwickelt aus diesem Aether Wasserstoff und es entsteht eine krystallinische Substanz, die bei 139° schmilzt, bei 206° siedet, in Aether leicht und in kaltem Weingeist wenig löslich ist; die Zusammensetzung dieser Verbindung ist $C_4H_3(C_2H_5)O_6$ (Bernsteinsäureanhydrid, in welchem 1 Aeq. H durch C_2H_5 vertreten ist); beim Kochen mit Kalilauge werden Alkohol und bernsteinsaures Kali gebildet; mit Ammoniak entsteht ein gelblicher in Nadeln krystallisirender Körper.

Chlor verwandelt den Bernsteinsäureäther im Sonnenlicht in Perchlorbernsteinsäureäther $C_8Cl_{14}O_8$. — Dieser krystallisirt aus Aether in kleinen, zwischen 115° und 120° schmelzenden Nadeln, die bei der Destillation Kohlensäure, Trichloracetylchlorür (§. 249), Perchlorelaylchlorür (§. 255) und eine Flüssigkeit — Chlorosuccide $C_3Cl_4O_2$ $\left(\left.\begin{matrix}C_3Cl_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}=\right.$ Chlorid der Chlorsuccinsäure.) liefern. Kali wirkt heftig auf den Perchlorbernsteinsäureäther ein, unter Bildung von Chlorkalium, kohlensaurem Kali, ameisensaurem Kali und chlorsuccinsaurem Kali ($C_3KCl_3O_4$); Weingeist löst und zersetzt ihn in der Wärme und es entstehen Salzsäure, Kohlensäure-Aethyläther und Trichloressigsäure-Aethyläther und wahrscheinlich der Aether der Chlorsuccinsäure. Gasförmiges Ammoniak wird unter Wärmeentwicklung absorbirt, wobei Trichloracetamid, Salmiak, Chlorsuccinimid und andere Verbindungen entstehen.

Die Chlorsuccinsäure $C_3 H Cl_3 O_4$ (?) erhält man durch Behandlung des Perchlorbernsteinsäureäthers mit Alkohol und etwas Kali unter allmäligem Zusatz von Wasser, um die Reaction zu mässigen, und nach Verdunstung der mit überschüssiger Salzsäure versetzten Lösung in Form eines gelben Oels, welches sich am Boden abscheidet; nach längerem Stehen über Schwefelsäure erstarrt es krystallinisch und wird durch Lösen in absolutem Alkohol, wiederholtes Umkrystallisiren und Abpressen gereinigt. — Die Chlorsuccinsäure schmilzt bei 60°, beginnt bei 75° zu sublimiren und bildet krystallisirende Salze. — Das Silbersalz $C_3 Ag Cl_3 O_4 + aq.$ (?) scheidet sich beim Vermischen concentrirter Lösungen der Säure und des salpetersauren Silberoxyds in glänzenden Prismen ab.

§. 605. **Sulfobernsteinsäure** $C_4 H_6 S_2 O_{14} + 2\,aq.$ $\left(\begin{matrix} C_4 H_3 S_2 O_8 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6\ ?)$ Man lässt von kalt gehaltner Bernsteinsäure die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid absorbiren, erwärmt die durchsichtige Masse einige Stunden auf 40° — 50°, sättigt nach dem Vermischen mit Wasser mit kohlensaurem Bleioxyd und zerlegt die Lösung des sulfobernsteinsauren Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff; beim Verdunsten der Lösung im leeren Raume bleiben warzige Krystalle der Sulfobernsteinsäure. Sie ist zerfliesslich und in Alkohol und Aether löslich; die wässrige Lösung zersetzt sich in der Wärme. — Die Säure ist dreibasisch.

Sulfobernsteinsaures Ammoniak $C_4 H_3 (NH_4)_3 S_2 O_{14} + 2 aq.$ Nadeln.

Sulfobernsteinsaures Kali. Neutrales $C_4 H_3 K_3 S_2 O_{14} + 3\,aq.$ Zerfliessliche, in absolutem Alkohol unlösliche Krystalle.

Saures $C_4 H_4 K_2 S_2 O_{14} + 4\,aq.$ Zum neutralen Salz wird Sulfobernsteinsäure gefügt. Leicht lösliche Krystalle.

Sulfobernsteinsaures Natron ist leicht löslich in Wasser.

Sulfobernsteinsaurer Baryt $C_4 H_3 Ba_3 S_2 O_4$. Weisser Niederschlag, den Chlorbarium in einer Lösung des Natronsalzes hervorbringt. In Sulfobernsteinsäure ist er löslich.

Sulfobernsteinsaurer Kalk $C_4 H_4 Ca_2 S_2 O_{14}$, krystallisirt nicht. Ebensowenig das Magnesiasalz.

Sulfobernsteinsaures Bleioxyd $C_4 H_3 Pb_3 S_2 O_{14} + 3\,aq.$ Weisser Niederschlag, durch Bleizucker in einer Lösung des sulfobernsteinsauren Natrons hervorgebracht. Durch Ammoniak wird er in ein basisches Salz $C_4 H_3 Pb_3 S_2 O_{14}$, $Pb O$ (?) verwandelt.

Sulfobernsteinsaures Silberoxyd ist ein beim Auswaschen sich zersetzender Niederschlag.

Bernsteinsäureanhydrid $C_4 H_4 S_6$.

§. 606. Bernsteinsäure wird wiederholt für sich, oder mit Phosphorsäureanhydrid oder mit Phosphorchlorid destillirt:

$$C_4 H_6 O_8 + P Cl_5 = C_4 H_4 O_6 + P Cl_3 O_2 + 2 H Cl.$$

Bernsteinsäure. — Bernsteinsäureanhydrid.

Das Bernsteinsäureanhydrid ist eine weisse krystallinische Masse, die in Wasser schwerer, in Alkohol leichter löslich ist als die Bernsteinsäure

und mit heissem Wasser sich in Bernsteinsäure verwandelt. — Ammoniakgas bildet mit ihm Succinimid und Wasser,

$$C_4H_4O_6 + NH_3 = 2HO + C_4H_5NO_4;$$

Bernsteinsäureanhydrid. Succinimid.

Phosphorsuperchlorid führt es in Succinylchlorür über,

$$C_4H_4O_6 + PCl_5 = C_4H_4O_4Cl_2 + PCl_3O_2.$$

Bernsteinsäureanhydrid. Succinylchlorür.

Succinylchlorür $C_4H_4N_4Cl_2$.

§. 607. Darstellung siehe §. 606. Es ist ein rauchendes Liquidum von reizendem Geruch und bei etwa 190° siedend, wobei jedoch ein kleiner Theil zersetzt wird. — An feuchter Luft bilden sich rasch Krystalle von Bernsteinsäure, mit Alkohol entstehen Bernsteinsäure-Aethyläther und Salzsäure.

Succinamid $C_4H_8N_2O_4$.

§. 608. Es entsteht beim Vermischen des Bernsteinsäureäthers mit Ammoniak und bildet Krystalle, die in absolutem Alkohol und Aether nicht, in kaltem Wasser kaum, in kochendem Wasser leicht löslich sind. — Beim Erhitzen geht es unter Ammoniakentwicklung in Succinimid über,

$$C_4H_8N_2O_4 = NH_3 + C_4H_5NO_4;$$

Succinamid Succinimid.

mit salpetriger Säure zerlegt es sich in Bernsteinsäure, Wasser und Stickgas.

§. 609. **Succinaminsäure** $C_4H_7NO_6$. Nur das **Silbersalz** $C_4H_6AgNO_6$ dieser Aminsäure ist bekannt, welches man durch Kochen der Silberverbindung des Succinimids mit sehr verdünntem Ammoniak in kleinen, glänzenden Krystallen erhält. — Es ist in Wasser ziemlich löslich und explodirt nicht beim raschen Erhitzen. Wird das Silber mit Salzsäure gefällt und das Filtrat verdunstet, so bleibt Succinimid.

§. 610. **Succinimid** $C_4H_5NO_4 + 2$ aq. Ammoniakgas wird von Bernsteinsäureanhydrid unter starker Wärmeentwicklung und Bildung von Wasser und Succinimid aufgenommen; es entsteht auch bei Destillation des bernsteinsauren Ammoniaks. Schöne rhombische Tafeln, die an der Luft das Krystallwasser verlieren, sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether kaum lösen und bei 210° schmelzen. — Die wässrige Lösung nimmt eine grosse Menge Bleioxyd auf und hinterlässt

beim Verdunsten eine zähe, hygroscopische Masse. — Wird zur Lösung des Succinimids in heissem Alkohol etwas Ammoniak und dann Silberlösung gefügt, so setzen sich beim Erkalten Krystalle $C_4 H_4 Ag N O_4$ ab, die in Wasser und Alkohol wenig in der Kälte, leicht in der Wärme und in Ammoniak in jedem Verhältniss löslich sind. Ueberlässt man diese Lösung der freiwilligen Verdunstung, so bleibt eine syrupartige, mit der Zeit krystallinisch erstarrende Masse $C_4 H_4 (N H_3 Ag) N O_4$. Kocht man diese Krystalle längere Zeit mit Wasser, so entsteht succinaminsaures Silberoxyd.

§. 611. Chlorsuccinimid $C_4 H Cl_4 N O_4$. Es bildet sich bei Einwirkung des Ammoniaks auf Perchlorbernsteinsäureäther (§. 604). Man zieht das rohe Product mit kochendem Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung, behandelt den Rückstand mit Wasser und fällt aus der wässrigen Lösung mit Salzsäure oder Salpetersäure das Chlorsuccinimid. In Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle, in Wasser zwischen 83° u. 85°, an der Luft bei 200° schmelzend, jedoch schon bei 125° sublimirend. Die mit Ammoniak versetzte Lösung fällt Kupfer, Kalk und Silbersalze ($C_4 Ag Cl_4 N O_4$?), nicht die Baryt-, Magnesia-, Mangan- und Zinksalze.

Die Lösung des Chlorsuccinimids mit Ammoniak im Wasserbade verdunstet lässt einen Rückstand aus Salmiak in einen in Aether und Alkohol löslichen krystallinischen Körper ($C_3 H_2 Cl_3 N O_2$, Amid der Chlorsuccinsäure? §. 604) bestehend; aus heissem Wasser krystallisirt er in Nadeln, die bei 86°—87° schmelzen, sich unzersetzt verflüchtigen und erst beim Kochen mit Kali Ammoniak entwickeln.

§. 612. Trisuccinamid $C_{12} H_{12} N_2 O_{12}$. Auf 2 Aeq. Silbersuccinimid lässt man 1 Aeq. in Aether gelöstes Chlorsuccinyl einwirken,

$$\underset{\text{Silbersuccinimid.}}{2\,(C_4 H_4 Ag N O_4)} + \underset{\text{Succinylchlorür.}}{C_4 H_4 O_4 Cl_2} = 2\,Ag Cl + \underset{\text{Trisuccinamid.}}{C_{12} H_{12} N_2 O_{12}}.$$

Aus Aether krystallisirt das Trisuccinamid in kleinen glänzenden Prismen, schmilzt bei etwa 83° und wird von wässrigem Weingeist leicht gelöst, wobei es aber unter Bildung von Succinimid zersetzt wird.

Pyrotartrylgruppe*).

§. 613. Das Radical dieser Gruppe ist $C_5 H_6 O_4$ zusammengesetzt und die hauptsächlichsten Verbindungen derselben sind:

$$\underset{\text{Typus}}{\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}\;;\qquad \underset{\text{Brenzweinsäure}}{\left.\begin{matrix}C_5 H_6 O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}\;;\qquad \underset{\text{Brenzweinsäure-anhydrid.}}{C_5 H_6 O_4, O_2}$$

*) Im §. 21 muss für Lipinsäure, Brenzweinsäure stehen.

$$N \begin{cases} H \\ H \\ H \end{cases}; \quad N \begin{cases} C_5 H_6 O_4 \\ H \end{cases}$$

Typus. Pyrotartrimid.

Brenzweinsäure $C_5 H_8 O_8$.

§. 614. Weinsäure oder Weinstein unterwirft man der trocknen Destillation. — Am vortheilhaftesten wird Weinsäure mit Bimsteinpulver gemengt und in einer geräumigen Retorte erhitzt; es entwickeln sich Kohlensäure, Wasser, Essigsäure, ein empyreumatisches Oel und Brenzweinsäure; man vermischt das Destillat mit Wasser, entfernt das Oel mittelst eines genässten Filters und concentrirt das Filtrat, woraus sich Krystalle der Brenzweinsäure absetzen, die man dadurch reinigt, dass man sie auf Papier unter eine Glocke neben Alkohol stellt; die Alkoholdämpfe condensiren sich auf der Brenzweinsäure und lösen das anhängende Oel, welches vom Papier aufgesogen wird.

Die Krystalle der Brenzweinsäure sind sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether, sie schmelzen bei 100°, sieden bei 190° und gehen dabei zum Theil in das Anhydrid über. — Chlor scheint sie nicht zu verändern, in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure löst sie sich unzersetzt, von Schwefelsäure wird sie in der Wärme verkohlt.

Basisch essigsaures Bleioxyd bringt in der Brenzweinsäure einen käsigen Niederschlag hervor, der sich leicht im Ueberschuss der Säure und des Fällungsmittels löst.

Die sauren Salze der Brenzweinsäure krystallisiren leicht, die neutralen schwierig.

Brenzweinsaures Ammoniak. Das neutrale Salz ist zerfliesslich; es wird durch Einleiten von Ammoniakgas in eine weingeistige Lösung der Brenzweinsäure dargestellt. Kochender Alkohol zerlegt es in Ammoniak und das saure Salz, das trockne Salz zerlegt sich bei 100° ebenso; bei trockner Destillation entsteht Pyrotartrimid. Das saure $C_5 H_7 (N H_4) O_8$ bildet grosse, an der Luft unveränderliche Prismen.

Brenzweinsaures Kali. Neutrales $C_5 H_6 K_2 O_8 + 2$ aq. Schwierig in Blättchen krystallisirendes, zerfliessliches Salz. Saures $C_5 H_7 K O_8$. Farblose Prismen.

Brenzweinsaures Natron. Neutrales $C_5 H_6 Na_2 O_8 + 12$ aq. Grosse Krystallblätter, die an der Luft fast alles Wasser verlieren und zu Staub zerfallen. Saures $C_5 H_7 Na O_8$. Leicht lösliche Krystallmasse, aus mikroskopischen Säulen bestehend.

Brenzweinsaurer Baryt. Neutraler $C_5 H_6 Ba_2 O_8 + 4$ aq. In Wasser leicht lösliches Krystallpulver. Saurer $C_5 H_7 Ba O_8 + 2$ aq. Zu Kugeln vereinigte Nadeln.

Brenzweinsaurer Strontian. Neutraler $C_5 H_6 Sr_2 O_8 + 2$ aq. Kleine, leicht lösliche Säulen. Saurer $C_5 H_7 Sr O_8 + 2$ aq. Zarte, perlglänzende Blättchen.

Brenzweinsaurer Kalk. Neutraler $C_5 H_6 Ca_2 O_8 + 4$ aq. Weisser krystallinischer Niederschlag. Wird derselbe in Brenzweinsäure gelöst, so erhält man Krystalle von der Zusammensetzung $C_5 H_7 Ca O_8 + 2 C_5 H_8 O_8 + 2$ aq.

Brenzweinsaure Magnesia. Neutrale $C_5H_6Mg_2O_8 + 6$ aq. u. $+$ 12 aq. Beim Verdunsten über Schwefelsäure erhält man das Salz gummiartig mit 6 aq.; die Lösung desselben zum Syrup verdunstet und mit etwas Wasser vermischt liefert Krystalle mit 12 aq. Das saure Salz ist gummiartig.

Brenzweinsaure Thonerde. Thonerdehydrat löst sich in der Säure und beim Verdunsten schiessen Krystalle an. Chloraluminium giebt mit brenzweinsaurem Natron einen Niederschlag.

Brenzweinsaures Zinkoxyd. Neutrales $C_5H_6Zn_2O_8 + 6$ aq. Leicht lösliches körniges Pulver. Dampft man die Lösung zum Gummi ein und behandelt mit Wasser, so bleibt ein basisches Salz zurück.

Brenzweinsaures Kadmiumoxyd. Neutrales $C_5H_6Cd_2O_8 + 6$ aq. In Wasser sehr lösliche Körner. Saures. Es ist eine klebrige Masse, in der sich allmälig feine Nadeln bilden.

Brenzweinsaures Nickeloxyd. Neutrales $C_5H_6Ni_2O_8 + 4$ aq. In Wasser wenig lösliches grünes, krystallinisches Pulver. Vierfach saures $C_5H_7NiO_8, C_5H_8O_8 + 2$ aq. Die Lösung des Nickeloxydhydrats in Brenzweinsäure erstarrt über Schwefelsäure zu einer krystallinischen Masse.

Brenzweinsaures Kobaltoxyd. Das Oxydhydrat löst sich wenig in der Brenzweinsäure und lässt beim Verdunsten Krystalle der Säure und ein rothes, schwerlösliches Salz.

Brenzweinsaures Eisenoxydul bildet sich beim Lösen des Eisens in der Säure; die Lösung färbt sich an der Luft bald braun. Brenzweinsaures Eisenoxyd wird durch das Natronsalz aus Eisenchloridlösung als rother, schleimiger Niederschlag gefällt.

Brenzweinsaures Manganoxydul $C_5H_6Mn_2O_8 + 6$ aq. Gummige, leicht lösliche Masse.

Brenzweinsaures Kupferoxyd $C_5H_6Cu_2O_8 + 4$ aq. Blauer Niederschlag, den brenzweinsaures Natron in Kupfersalzen hervorbringt; in Ammoniak ist er löslich und beim Verdunsten der Lösung setzen sich Flocken eines basischen Salzes ab $C_5H_6Cu_2O_8, 2\,CuO + 4$ aq.

Brenzweinsaures Bleioxyd $C_5H_6Pb_2O_8 + 4$ aq. Die Lösung des kohlensauren Bleioxyds in Brenzweinsäure liefert Krystalle dieses Salzes, die auch aus einer Bleizuckerlösung, welche mit dem sauren Kalisalz vermischt ist, nach einigen Stunden sich absetzen.

Brenzweinsaures Silberoxyd $C_5H_6Ag_2O_8$. — Weisser, käsiger Niederschlag, am Lichte sich schwärzend.

§. 615. Brenzweinsäure-Aethyläther $C_5H_6(C_2H_5)_2O_8$. Er entsteht aus Alkohol, Brenzweinsäure und Salzsäure und ist ein aromatisch riechendes Liquidum, das bei 208^0 wie es scheint unter Zersetzung siedet, mit Wasser allmälig sauer, von trocknem Ammoniakgas nicht verändert wird.

Brenzweinsäureanhydrid $C_5H_6O_6$.

§. 616. Bei Destillation der Brenzweinsäure für sich oder besser mit glasiger Phosphorsäure erhält man diese Verbindung als öliges Liquidum; bei 40^0 riecht sie wie Essig, bei — 10^0 wird sie nicht fest und bei 230^0 siedet sie. In Alkohol ist das Brenzweinsäureanhydrid leicht löslich, nicht in Wasser; von letzterem wird es langsam in die Säure verwandelt.

Pyrotartrimid $C_5H_7NO_4$.

§. 617. Saures brenzweinsaures Ammoniak wird der trocknen Destillation unterworfen und das Destillationsproduct nach dem Abpressen aus wenig Wasser umkrystallisirt. — Kleine sauer reagirende Nadeln oder Tafeln, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, den Säuren und Alkalien, bei 66° schmelzend, schon bei 100° sublimirend, aber erst bei 280° unter theilweiser Zersetzung destillirend. Bleioxyd löst es in reichlicher Menge und beim Verdunsten bleibt eine gummiartige Masse, die durch Wasser unter Abscheidung von Bleioxydhydrat zerlegt wird. Mit Silberoxyd geht es keine Verbindung ein.

§. 618. Adipinsäure $C_6H_{10}O_8$. Fette werden bis zum vollständigen Verschwinden mit Salpetersäure gekocht, die Lösung im Wasserbade verdunstet und der nach dem Erkalten abgeschiedene Krystallbrei erst mit Salpetersäure, dann mit kaltem Wasser gewaschen und zuletzt aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Die Adipinsäure krystallisirt in Warzen, löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 130° und destillirt unzersetzt (?). Mit Kalihydrat geschmolzen, entwickelt sie Wasserstoff und es bleibt das Kalisalz einer flüchtigen nach Schweiss riechenden Säure.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in Nadeln.

Das Strontiansalz wird durch Weingeist in kleinen Nadeln aus einer Mischung des Ammoniaksalzes mit Chlorstrontium gefällt.

Das Kalksalz $C_6H_8Ca_2O_8 + 2$ aq. wird ebenso dargestellt.

Das Silbersalz $C_6H_8Ag_2O_8$ ist ein weisser Niederschlag.

Der Adipinsäure-Aethyläther $C_6H_8(C_2H_5)_2O_8$ bildet sich bei Behandlung der weingeistigen Adipinsäurelösung mit Salzsäuregas und ist ein nach Reinetten riechendes Oel, das bei 230° unter Zersetzung siedet und von Chlor leicht angegriffen wird.

§. 619. Pimelinsäure $C_7H_{12}O_8$. Sie entsteht wie die vorige Säure bei Behandlung der Fette mit Salpetersäure. Oelsäure wird mit dem gleichen Gewicht Salpetersäure 12 Stunden gekocht, die salpetersaure Flüssigkeit von dem Oele getrennt und letzteres wieder 12 Stunden mit Salpetersäure gekocht u. s. w. Die salpetersauren Lösungen verdunstet man auf $\frac{1}{4}$ Vol. und giesst von der nach 12 Stunden ausgeschiedenen Korksäure die Mutterlauge ab, die man verdunstet und wieder Korksäure auskrystallisiren lässt. Sobald keine weiche Körner der Korksäure mehr anschiessen, krystallisirt Pimelinsäure in sandigen Körnern, die durch Behandeln mit Weingeist von der Korksäure befreit und endlich aus heissem Wasser umkrystallisirt wird.

Die Pimelinsäure besteht aus zu kleinen Warzen vereinigten Nadeln, die bei 114° schmelzen, in höherer Temperatur destilliren, in 35 Thl. kaltem und

leicht in heissem Wasser, in heissem Alkohol und Aether löslich sind. — Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich Wasserstoff und der Rückstand liefert mit Schwefelsäure eine nach Valeriansäure riechende Säure.

Pimelinsaures Silberoxyd $Є_7\,H_{10}\,Ag_2\,O_8$ ist ein weisser Niederschlag.

Suberylgruppe.

§. 620. Es sind nur Verbindungen des Radicals Suberyl $Є_8\,H_{12}\,O_4$ bekannt, die sich von den Typen Wasser und Ammoniak ableiten.

Korksäure $Є_8\,H_{14}\,O_8$.

§. 621. Sie wird aus dem Korke und den Fetten durch Einwirkung der Salpetersäure dargestellt.

Korkfeile wird bis zum Aufhören der Reaction mit Salpetersäure gekocht, die Lösung zum Syrup verdunstet und die ausgeschiedene Korksäure aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Darstellung aus Fetten siehe Pimelinsäure.

Die Korksäure ist ein weisses erdiges Pulver, das bei 125^0 schmilzt und krystallinisch erstarrt; in höherer Temperatur sublimirt es in Nadeln und kann überdestillirt werden.

Sie bedarf 100 Thl. Wasser von 9^0 und 1,87 Thl. kochendes Wasser zur Lösung, in Weingeist und Aether und Terpentinöl löst sie sich weit leichter. Durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure wird sie zersetzt; beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich Wasserstoff und im Rückstand ist das Kalisalz einer wie Essigsäure riechenden Säure.

Die freie Säure fällt nur eine Bleizuckerlösung.

Die Salze der Korksäure zersetzen sich beim Erhitzen und liefern häufig ein Sublimat von Korksäure; aus ihren Lösungen wird durch Säuren Korksäure abgeschieden.

Das Ammoniaksalz besteht aus leicht löslichen Nadeln.

Das Kalisalz krystallisirt schwierig und schmilzt beim Erhitzen ehe es zersetzt wird.

Das Natronsalz bildet leicht lösliche Säulen.

Das Barytsalz ist schwerlöslich und pulverig.

Das Strontiansalz löst sich etwas leichter.

Das Kalksalz gleicht den beiden vorhergehenden Salzen. Wird dasselbe mit überschüssigem Kalk destillirt, so geht unter andern öligen Produkten ein bei 176^0 siedendes Liquidum, das Suberon ($Є_7\,H_{12}\,O_2$?) über, dessen Dampfdichte 4,392 ist. Es wird an der Luft sauer und liefert beim Kochen mit Salpetersäure wieder Korksäure.

Das Magnesiasalz ist pulvrig und leicht löslich.

Das Bleisalz $C_8 H_{12} Pb_2 O_8$ ist ein weisser Niederschlag; bei Digestion mit basisch essigsaurem Bleioxyd entsteht eine basische Verbindung: $C_8 H_{12} Pb_2 O_8, 2 PbO$.

Das Silbersalz $C_8 H_{12} Ag_2 O_8$ ist ein weisser Niederschlag.

§. 622. Korksäure-Methyläther $C_8 H_{12} (C H_3)_2 C_8$. Es wird durch Destillation von Holzgeist, Korksäure und Schwefelsäure dargestellt und ist ein farbloses Liquidum.

Korksäure-Aethyläther $C_8 H_{12} (C_2 H_5)_2 O_8$. Man erhitzt Korksäure und Weingeist mit Schwefelsäure oder leitet Salzsäuregas hindurch. — Farblose, schwach riechende Flüssigkeit, die bei etwa 260° ohne Zersetzung siedet. Wird in der Wärme Chlor über diesen Aether geleitet, so entsteht ein öliges Product: $C_{12} H_{20} Cl_2 O_8$.

Leitet man Ammoniakgas durch die Lösung des Korksäureäthers in absolutem Alkohol, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, wahrscheinlich Suberamid $C_8 H_{16} N_2 O_4 \left[= N_2 \begin{cases} C_8 H_{12} O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{cases} \right]$.

Sebacylgruppe.

§. 623. Das Radical dieser Gruppe ist das Sebacyl $C_{10} H_{16} O_4$; man kennt Verbindungen desselben, die sich von den Typen Wasser und Ammoniak ableiten.

Sebacylsäure (Fettsäure) $C_{10} H_{18} O_8$.

§. 624. Sie bildet sich bei trockner Destillation der Oelsäure oder des Oleïns und bei Behandlung des Ricinusöls mit Kalihydrat (§. 573). — Die Destillationsproducte der Oelsäure kocht man mit Wasser aus, filtrirt heiss und behandelt den vom Wasser nicht gelösten Rückstand so oft auf gleiche Weise, als die wässrige Lösung noch beim Erkalten Krystalle der Sebacylsäure absetzt. — Vortheilhafter benutzt man den Rückstand von der Behandlung des Ricinusöls mit Kalihydrat zur Darstellung dieser Säure. Man löst ihn in Wasser, filtrirt, fügt zum Filtrat so viel verdünnte Schwefelsäure, dass noch eine schwach alkalische Reaction bleibt, filtrirt von den ausgeschiedenen fetten Substanzen und zerlegt das Filtrat endlich durch überschüssige Säure; die dadurch gefällte Sebacylsäure ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen rein.

Die Sebacylsäure besteht aus weissen Blättchen oder Nadeln, schmilzt bei 127°, erstarrt wieder krystallinisch und sublimirt in höherer Temperatur. In Alkohol, Aether, den fetten Oelen und heissem Wasser ist sie leicht, in kaltem Wasser schwer löslich.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird Wasserstoff entwickelt und es bildet sich das Kalisalz einer flüssigen und flüchtigen Säure. — Chlor wirkt nur im Sonnenlicht auf die Sebacylsäure, wobei zwei Substitutionsproducte $C_{10}H_{17}ClO_8$ und $C_{10}H_{16}Cl_2O_8$ entstehen. Bei acht- bis zehntägigem Kochen mit einem grossen Ueberschuss ziemlich concentrirter Salpetersäure werden Bernsteinsäure und Oxypyrolsäure (§. 627 a) gebildet.

Die Sebacylsäure röthet das Lackmuspapier nur schwach; die Salze, deren Basis ein Alkali und eine alkalische Erde ist, sind löslich, die übrigen unlöslich.

Das neutrale Ammoniaksalz verliert beim Trocknen Ammoniak; das saure Salz bildet federartige Krystalle.

Das Kalisalz $C_{10}H_{16}K_2O_8$ besteht aus kleinen, warzenförmigen, leicht löslichen Krystallen.

Das Natronsalz ist schwerer löslich.

Das Kalksalz $C_{10}H_{16}Ca_2O_8$ krystallisirt beim Verdunsten der verdünnten Lösung in kleinen Blättchen; es ist schwer löslich. Bei trockner Destillation dieses Salzes geht ein zwischen 80° und 200° siedendes Oel über, welches ausser andern Producten Propylaldehyd und Oenanthol zu enthalten scheint.

Das Eisenoxydsalz ist ein fleischfarbener Niederschlag.

Das Kupfersalz ist ein bläulicher, das Bleisalz ein weisser Niederschlag.

Das Silbersalz $C_{10}H_{16}Ag_2O_8$ wird aus Silberlösung durch sebacylsaures Ammoniak käsig gefällt.

§. 625. Sebacylsäure-Methyläther $C_{10}H_{16}(CH_3)_2O_8$. Sebacylsäure wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst, Holzgeist in kleinen Portionen zugefügt und der gebildete Aether mit Wasser gefällt. — Er krystallisirt in Nadeln, die bei 25°,5 schmelzen, bei 285° sieden und schwachen Geruch besitzen; Ammoniak bildet mit ihm Sebamid.

Sebacylsäure-Aethyläther $C_{10}H_{16}(C_2H_5)_2O_8$. Salzsäuregas leitet man in die weingeistige Lösung der Sebacylsäure und reinigt den Aether durch Waschen mit Wasser und Rectification. Angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 308° siedet und sich gegen Ammoniak wie der Methyläther verhält.

Sebamid $C_{10}H_{20}N_2O_4$.

§. 626. Eine weingeistige Lösung des Sebacyläthers lässt man längere Zeit mit Ammoniak stehen und krystallisirt die ausgeschiedenen Krystalle aus Weingeist um. — Kleine warzenförmig vereinigte Nadeln, die in Wasser und Alkohol in der Kälte nicht oder wenig, in der Siedhitze leicht löslich wird; von Ammoniak werden sie nicht gelöst. — Durch Wasser wird das Sebamid allmälig in sebacylsaures Ammoniak verwandelt.

§. 627. Sebaminsäure $C_{10}H_{19}NO_6$. Sie ist in der Mutterlauge vom Sebamid enthalten und wird durch Salzsäure daraus gefällt und aus Wasser umkrystallisirt. Zu Warzen vereinigte Krystalle, die

in heissem Wasser, Alkohol und Ammoniak leicht löslich sind und sauer reagiren; die ammoniakalische Lösung fällt Silber und Bleisalze.

§. 627 a. Oxypyrolsäure $C_7 H_{12} O_{10}$. — Etwa 50 Grm. Sebacylsäure kocht man 8 bis 10 Tage mit 5 Pfund Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., indem die übergegangene Salpetersäure immer wieder zurückgegossen wird, entfernt dann die Salpetersäure durch Destillation und zuletzt durch Verdunsten im Wasserbade unter Zusatz von Wasser. Aus dem Rückstande krystallisiren Bernsteinsäure und Oxypyrolsäure, welche man durch Erhitzen auf 170° trennt; es sublimirt bei dieser Temperatur Bernsteinsäure. Der Rückstand wird aus heissem Wasser und Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die Oxypyrolsäure krystallisirt in farblosen, ziemlich grossen, spröden, schiefwinkligen Blättern, häufig zu kugelförmigen Aggregaten vereinigt; sie löst sich in 42 Thl. Wasser von 20°, leichter in heissem Wasser, schmeckt schwach sauer, röthet Lackmus deutlich und zersetzt die kohlensauren Salze; bei 130° schmilzt die Säure, wird etwas über 150° gebräunt und giebt stärker erhitzt ein Destillat, das krystallinisch erstarrt und in den kälteren Theilen des Apparates als mehliges Sublimat auftritt; die Dämpfe riechen etwas ranzig, reizen aber nicht die Respirationsorgane.

Das Natronsalz ($C_7 H_{10} Na_2 O_{10}$ bei 100° (?)) krystallisirt in Nadeln.

Das Barytsalz krystallisirt und ist nicht schwer löslich.

Eisenchlorid giebt in den neutralen Lösungen der Säure einen gelbrothen Niederschlag.

Das Silbersalz ist vielleicht $C_7 H_{10} Ag_2 O_{10}$ zusammengesetzt.

Aepfelsäuregruppe.

§. 628. Das Radical dieser Gruppe $C_4 H_4 O_6$ ist zweibasischs durch Verlust von 2 Aeq. Wasser geht es in ein andres zweibasische; Radical $C_4 H_2 O_4$ über. Die Verbindungen dieser beiden Radicale sind:

$$\underset{\text{Typus}}{\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4;}\quad \underset{\text{Aepfelsäure}}{\left.\begin{matrix}C_4 H_4 O_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}\qquad \underset{\text{Typus}}{N_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.;}\quad \underset{\text{Asparagin, Malamid.}}{N_2\left\{\begin{matrix}C_4 H_4 O_6\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Typus}}{\left.\begin{matrix}N H_4\\H\end{matrix}\right\}O_2;}\qquad \underset{\text{Asparaginsäure.}}{\left.\begin{matrix}N H_2 (C_4 H_4 O_6)\\H\end{matrix}\right\}O_2}$$

$$\underset{\text{Typus}}{\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4;}\quad \underset{\text{Maleïnsäure, Fumarsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_4 H_2 O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4;}\quad \underset{\text{Maleïnsäure-anhydrid.}}{C_4 H_2 O_4, O_2}$$

$$N_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right. ;\quad N_2\left\{\begin{matrix}C_4\,H_2\,O_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.\qquad N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. ;\quad N\left\{\begin{matrix}C_4\,H_2\,O_4\\H\end{matrix}\right.$$

Typus Fumaramid Typus Fumarimid.

Aepfelsäure $C_4\,H_6\,O_{10}$.

§. 629. Sie ist eine der im Pflanzenreich am weitesten verbreiteten Säuren und findet sich im freien Zustande oder an Kali, Kalk oder Magnesia gebunden in den unreifen Aepfeln, den Vogelbeeren, Johannisbeeren, Stachelbeeren, Pflaumen, Kirschen, Hauslauch u. s. w. — Unreife Aepfel werden ausgepresst, der Saft wird mit Soda neutralisirt, mit Bleizucker essigsaures Bleioxyd gefällt und dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Am vortheilhaftesten sind die noch unreifen Vogelbeeren zur Darstellung der Aepfelsäure; den Saft derselben versetzt man mit einer zur Neutralisation nicht hinreichenden Menge Kalkmilch und kocht, bis sich kein sandiges Pulver von äpfelsaurem Kalk mehr absetzt; dieses trägt man in ein siedendes Gemisch von 1 Thl. Salpetersäure und 10 Thl. Wasser, reinigt die aus dem heissen Filtrat beim Erkalten angeschossenen Krystalle von saurem äpfelsaurem Kalk durch Krystallisation aus Wasser, fällt aus ihrer Lösung mit Bleizucker äpfelsaures Bleioxyd und zerlegt dieses endlich durch Schwefelwasserstoff.

Die bis zum Syrup verdampfte wässrige Säure schiesst an einem warmen Orte in farblosen kugelförmig vereinigten Nadeln an, die an der Luft zerfliessen und auch in Alkohol leicht löslich sind; sie schmelzen bei 100° (83°) und verlieren bei 120° nichts an Gewicht. — Die wässrige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab (§. 50), die Lösung der Salze bald nach rechts, bald nach links. Bei 176° verliert die Aepfelsäure Wasser und verwandelt sich in Maleïnsäure, Fumarsäure und Maleïnsäureanhydrid; bei raschem Erhitzen entstehen ausserdem noch andre Zersetzungsproducte; Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff, empyreumatische Oele u. s. w. — Von concentrirter Schwefelsäure wird sie unter Kohlenoxydentwickelung zersetzt; Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure; mit Kalihydrat auf 150° erhitzt wird Wasserstoff entwickelt und es entstehen Oxalsäure und Essigsäure,

$$\underset{\text{Aepfelsäure.}}{C_4\,H_6\,O_{10}} + 2\,HO = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2\,H_2\,O_8} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2\,H_4\,O_4} + 2\,H.$$

Brom bildet mit der kalischen Lösung der Aepfelsäure Bromoform und andre Producte.

Durch Fermente kann sie in Bernsteinsäure und Buttersäure verwandelt werden (§. 603).

Durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf optisch unwirksame Asparaginsäure erhält man eine Aepfelsäure, die ebenfalls optisch unwirksam ist und die ausserdem sich von der gewöhnlichen Aepfelsäure dadurch unterscheidet, dass sie leichter krystallisirt, weil sie nicht zerfliesslich ist, erst bei 133° schmilzt, in etwas höherer Temperatur aber ebenfalls Maleïnsäure und Fumarsäure liefert.

Die Aepfelsäure fällt nicht Kalk- und Barytwasser, salpetersaures Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd; in Bleizuckerlösung entsteht dagegen ein Niederschlag, der bei Behandlung mit weniger kochendem Wasser, als zur Lösung erforderlich ist, schmilzt.

Die äpfelsauren Salze verlieren über 200° Wasser und gehen in fumarsaure Salze über.

Aepfelsaures Ammoniak. Neutrales. Krystallisirt nicht. Saures $Є_4 H_5 (N H_4) O_{10}$. Grosse, schöne Krystalle, die nur dann hemiedrische Flächen zeigen, wenn sie zum Schmelzen erhitzt und darauf wieder aufgelöst wurden; sie lösen sich in 3 Thl. Wasser von 15°; die wässrige Lösung dreht die Polarisationsebene nach links, die salpetersaure Lösung nach rechts. Bei trockner Destillation entweicht Wasser und der Rückstand besteht aus Fumarimid. — Die Lösung des sauren Ammoniaksalzes der optisch unwirksamen Aepfelsäure liefert zuerst Krystalle, welche den eben beschriebenen gleichen, aber keine hemiedrischen Flächen besitzen, auch sind die Flächen gestreift; aus der Mutterlauge setzen sich andre Krystalle mit 2 Aeq. Krystallwasser ab.

Aepfelsaures Kali. Das neutrale Salz krystallisirt nicht, das saure Salz krystallisirt und ist leicht löslich.

Aepfelsaures Natron. Das neutrale und saure Salz gleichen den entsprechenden Kalisalzen.

Aepfelsaurer Baryt. Neutraler $Є_4 H_4 Ba_2 O_{10} + x$ aq. In Wasser leicht lösliche Blättchen, die bei 220° ihr Krystallwasser verlieren und beim Kochen ihrer Lösung amorphe Krusten des wasserfreien Salzes absetzen, das in Wasser ganz unlöslich ist, auf Zusatz einer Spur Salpetersäure sich jedoch löst. Saurer krystallisirt nicht.

Aepfelsaurer Strontian. Neutraler $Є_4 H_4 Sr_2 O_{10} + 2$ aq. In Wasser leicht lösliche krystallinische Masse. Aepfelsäure fällt aus der Lösung das saure Salz krystallinisch.

Aepfelsaurer Kalk. Neutraler $Є_4 H_4 Ca_2 O_{10} + x$ aq. Beim Verdunsten der Lösung im leeren Raume erhält man Krystalle mit 4 Aeq. aq.; beim Kochen der Lösung fällt er als körniges, wasserfreies Pulver. Chlorcalcium wird von äpfelsaurem Natron erst nach einiger Zeit gefällt. Saures äpfelsaures Ammoniak scheidet aus einer mit Ammoniak übersättigten Kalklösung nach 24 Stunden warzige Krystalle mit 5 Aeq. aq. ab. Die Lösung des sauren äpfelsauren Kalks mit kohlensaurem Alkali neutralisirt und verdunstet liefert glänzende Krystalle mit 6 Aeq. aq. Saurer äpfelsaurer Kalk in Ammoniak gelöst setzt beim Verdunsten Krystalle des neutralen Salzes ab. Der mit Hefe und Wasser versetzte äpfelsaure Kalk geht durch Gährung in bernsteinsauren und essigsauren oder in buttersauren Kalk über (§. 603). Saurer $Є_4 H_5 Ca O_{10} + 8$aq. Das neutrale Salz wird in heisser verdünnter Salpetersäure gelöst; beim Erkalten schiessen grosse Krystalle mit hemiedrischen Flächen an, die sich in 50 Thl. kaltem, in weniger heissem Wasser lösen; aus wässriger Lösung krystallisirt er ohne hemiedrische Flächen. — Die Krystalle des Kalksalzes der optisch unwirksamen Aepfelsäure haben dieselbe Form, aber keine hemiedrische Flächen.

Aepfelsaure Magnesia. Neutrale $Є_4 H_4 Mg_2 O_{10} + 10$ aq. Rhombische Säulen. Saure $Є_4 H_5 Mg O_{10} + 4$ aq. Platte Säulen.

Aepfelsaures Zinkoxyd. Neutrales $Є_4 H_4 Zn_2 O_{10} + 6$ aq. Bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in kleinen glänzenden Krystallen anschiessend; wird die Lösung mit kohlensaurem Zinkoxyd gekocht, so bildet sich ein basisches Salz, das beim Erkalten sich gallertartig abscheidet und beim Kochen mit Wasser in ein körniges Pulver verwandelt wird. Saures $Є_4 H_5 Zn O_{10} + 4$aq. Längliche Quadratoctaëder.

Aepfelsaures Eisenoxyd. Das neutrale und saure Salz sind braun und gummiartig. Aepfelsäure verhindert die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien.

Aepfelsaures Manganoxydul. Das neutrale Salz krystallisirt nicht; aus seiner Lösung fällt Aepfelsäure das saure Salz als weisses Pulver, welches aus heissem Wasser in rothen Krystallen anschiesst.

Aepfelsaures Kupferoxyd. Neutrales $C_4 H_4 Cu_2 O_{10} + 2$ aq. Grüne, gummiartige Masse. Beim Kochen der in der Kälte mit überschüssigem kohlensaurem Kupferoxyd behandelten Aepfelsäure fällt ein grünes basisches Salz $C_4 H_4 Cu_2 O_{10}$, $Cu + 4$ aq.; verdunstet man die Lösung im Vacuum, so erhält man kleine Krystalle mit 6 Aeq. aq. Saures $C_4 H_5 Cu O_{10} + 2$ aq. Schöne blaue Krystalle.

Aepfelsaures Bleioxyd. Neutrales $C_4 H_4 Pb_2 O_{10} + 6$ aq. Weisser käsiger Niederschlag, nach einiger Zeit sich in concentrisch vereinigte Nadeln verwandelnd. In heissem Wasser ist es wenig löslich, beim Erkalten der Lösung scheiden sich glänzende Nadeln aus; mit wenig Wasser gekocht schmilzt es; von Salpetersäure wird es leicht, von Essigsäure und Aepfelsäure wenig gelöst. Trocknes äpfelsaures Bleioxyd schmilzt erst bei 170° und geht bei 220° in fumarsaures Bleioxyd über. Das Bleisalz der optisch wirksamen Aepfelsäure wird nach der Fällung in einigen Stunden, das der optisch unwirksamen erst in einigen Tagen krystallinisch; ersteres scheidet sich aus der heissen wässrigen Lösung sogleich in Nadeln ab, letzteres erst als amorphe Masse, die in einigen Tagen krystallinisch wird.

Bleizucker fällt aus einer mit Ammoniak versetzten Lösung eines äpfelsauren Salzes amorphes basisches Salz $C_4 H_4 Pb_2 O_{10}$, $2 PbO$, das nicht krystallinisch wird und nicht in kochendem Wasser schmilzt.

Aepfelsaures Silberoxyd $C_4 H_4 Ag_2 O_{10}$. Weisser, körniger Niederschlag.

Aepfelsaures Quecksilberoxyd scheidet sich in kleinen löslichen Krystallen ab, wenn Aepfelsäure mit Quecksilberoxyd gekocht wird; ist letzteres im Ueberschuss, so bildet sich auch ein gelbes, unlösliches Salz.

Aepfelsaures Antimonoxyd-Ammoniak entsteht beim Kochen von saurem äpfelsaurem Ammoniak und bildet grosse Krystalle mit sehr ausgebildeten hemiedrischen Flächen.

Aepfelsaures Antimonoxyd-Kali wird auf gleiche Weise dargestellt.

§. 630. Aepfelsäureäther. Sie entstehen beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung der Aepfelsäure in Holzgeist oder Weingeist; man sättigt die Flüssigkeit mit einem kohlensauren Alkali, schüttelt mit Aether und verdunstet die abgehobene ätherische Lösung, lässt den Rückstand im leeren Raume stehen und erwärmt zuletzt gelinde, um noch anhängenden Holzgeist oder Alkohol zu entfernen. Die Aepfelsäureäther sind in Wasser lösliche Flüssigkeiten, die sich bei der Destillation zersetzen und mit Ammoniak in Malamid übergehen. Gleichzeitig mit ihnen entstehen Aethersäuren, die in Alkohol lösliche Kalksalze liefern.

Amyläpfelsäure $C_4 H_5 (C_5 H_{11}) O_{10}$. Aepfelsäure und Amylalkohol werden längere Zeit auf 120° erhitzt; beim Erkalten erstarrt der Syrup zu einer Krystallmasse. Die Amyläpfelsäure ist weich und leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Die Salze, mit Ausnahme des Bleisalzes, welches in heissem Wasser wie das äpfelsaure Bleioxyd schmilzt, sind löslich in Wasser.

Amyläpfelsaures Ammoniak $C_4 H_4 (C_5 H_{11}) (NH_4) O_{10}$. Aus verdünnter alkoholischer Lösung in concentrisch vereinigten langen Nadeln krystallisirend.

Das Kali- und Natronsalz krystallisiren nicht.

Amyläpfelsaurer Baryt. Die mit kohlensaurem Baryt gesättigte Säure

hinterlässt beim Eindampfen einen Syrup, aus dessen Lösung Alkohol Flocken fällt.

Amyläpfelsaurer Kalk $C_4 H_4 (C_5 H_{11}) Ca O_{10} + aq$. Weisse, blättrige Krystallmasse.

Malamid $C_4 H_8 N_2 O_6$.

§. 631. Ammoniakgas wird bis zur Sättigung in Aepfelsäureäther geleitet; es scheiden sich Krystalle von Malmaminsäureäther aus, die in Alkohol gelöst und wieder mit Ammoniakgas behandelt werden; nach einigen Tagen krystallisirt das Malamid in warzigen Körnern aus. Oder man löst zur Darstellung des Malamids den Aepfelsäureäther sogleich in Alkohol und leitet Ammoniakgas durch. — Beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum krystallisirt es in Formen, die von den Krystallen des Asparagins verschieden sind und deren Lösung die Polarisationsebene weiter nach links ablenkt, als die des Asparagins.

Asparagin $C_4 H_8 N_2 O_6 + 2 aq$.

§. 632. Es findet sich in vielen Pflanzen, z. B. den Spargeln, der Süssholzwurzel, Althaeawurzel, der Belladonna, in den im Keller sich bildenden Keimen der Erbsen, Bohnen und Wicken; in letzteren nimmt es fortwährend ab, so dass die zur Blüthe gediehene Pflanze nur Spuren, die Samen tragenden kein Asparagin mehr enthalten. — Ausgepresster, filtrirter und zur Syrupsdicke eingedampfter Spargelsaft setzt nach längerer Zeit Asparaginkrystalle ab. — Zerschnittene Althäawurzel wird mit kaltem Wasser ausgezogen, die Auszüge verdampft man im Wasserbade und zieht den Extract mit heissem Alkohol aus, aus welchem das Asparagin beim Verdunsten krystallisirt. — In grösster Menge erhält man es aus den etwa $\frac{1}{2}$ Meter langen Keimen der Wicken, deren ausgepressten Saft man zum Syrup eindampft; die ausgeschiedenen braunen Krystalle werden aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Harte Krystalle, die schwachen Geruch besitzen, an der Luft unveränderlich sind und bei 100° die beiden Aeq. Krystallwasser verlieren. Das Asparagin ist in 11 Thl. kaltem und 4,5 Thl. kochendem Wasser, wenig in Weingeist und nicht in Aether löslich; auch von Säuren und Alkalien wird es gelöst; die Lösung in Wasser und Alkalien dreht die Polarisationsebene nach links, die in Säuren nach rechts. Bei trockener Destillation zersetzt sich das Asparagin. Kochende Alkalien und Säuren oder Wasser bei einer Temperatur über 100° führen das Asparagin in Asparaginsäure über,

$$\underset{\text{Asparagin}}{C_4 H_8 N_2 O_6} + 2 HO = \underset{\text{Asparaginsäure.}}{C_4 H_7 N O_8} + NH_3.$$

Salpetrige Säure zersetzt es in Aepfelsäure, Wasser und Stickgas,

$$\underset{\text{Asparagin}}{C_4 H_8 N_2 O_6} + 2 N O_3 = \underset{\text{Aepfelsäure}}{C_4 H_6 O_{10}} + 4 N + 2 HO.$$

Die wässrige Lösung des reinen Asparagins hält sich unverändert, die des unreinen verwandelt sich in bernsteinsaures Ammoniak,

$$\underset{\text{Asparagin}}{C_4 H_8 N_2 O_6} + 2 HO + 2 H = \underset{\text{Bernsteinsaures Ammoniak.}}{C_4 H_4 (NH_4)_2 O_8}.$$

Chlor, Brom und Jod scheinen ohne Einwirkung auf Asparagin zu sein.

Das Asparagin geht Verbindungen mit den Säuren und Basen ein. Die Verbindungen mit den Säuren werden durch Verdunsten der gleiche Aeq. Asparagin und Säuree nthaltenden Lösung dargestellt.

Salzsaures Asparagin $C_4 H_8 N_2 O_6, H Cl$. Grosse, nicht zerfliessliche Krystalle. Salzsäuregas über entwässertes Asparagin geleitet bildet $2 C_4 H_8 N_2 O_6, H Cl$.

Salpetersaures Asparagin besteht aus grossen Krystallen.

Schwefelsaures Asparagin trocknet zu einer amorphen farblosen Masse ein.

Oxalsaures Asparagin $C_4 H_8 N_2 O_6, C_2 H_2 O_8$. Bleibt beim Verdunsten der Lösung als eine aus kleinen Krystallen bestehende Masse zurück.

Rechtsweinsaures (§. 631) Asparagin bildet schöne Krystalle, Linksweinsaures Asparagin giebt einen nicht krystallisirenden Syrup.

Die Verbindungen des Asparagins mit den Basen erhält man durch Behandlung desselben mit den Metalloxyden.

Kaliverbindung $C_4 H_7 K N_2 O_6$. Krystalle, die sich aus einer erwärmten weingeistigen Kalilösung auf Zusatz von Asparagin abscheiden.

Kalkverbindung $C_4 H_7 Ca N_2 O_6$. Kalk wird von Asparagin gelöst, es entstehen aber keine Krystalle.

Zinkverbindung $C_4 H_7 Zn N_2 O_6$. Blättchen.

Cadmiumverbindung $C_4 H_7 Cd N_2 O_6$. Feine, glänzende Prismen.

Kupferverbindung $C_4 H_7 Cu N_2 O_6$. Blaues, krystallinisches, in Wasser wenig lösliches Pulver.

Bleiverbindung. Gummige, schwer zu trocknende Masse, beim Kochen von Asparagin mit Bleizuckerlösung entstehend.

Silberverbindung $C_4 H_7 Ag N_2 O_6$. Pilzartig vereinigte Nadeln, in auffallendem Lichte schwarz, in durchfallendem gelbbraun.

Quecksilberverbindung. Quecksilberoxyd löst sich leicht in einer warmen Asparaginlösung, beim Verdunsten bleibt eine gummige Masse.

Asparagin mit salpetersaurem Silberoxyd $C_4 H_8 N_2 O_6, 2 N Ag O_6$. Feine Nadeln, die aus einer Lösung krystallisiren, welche 1 Aeq. Asparagin und 2 Aeq. salpetersaures Silberoxyd enthält.

Asparagin mit Sublimat $C_4 H_8 N_2 O_6, 4 Hg Cl$. Feine Prismen.

§. 633. Asparaginsäure $C_4 H_7 N O_8$. Sie entsteht aus dem Asparagin durch Einfluss der Alkalien und Säuren und ist dann optisch wirksam; ferner durch Erhitzen des äpfelsauren, fumarsauren und maleïnsauren Ammoniaks und Kochen des Rückstandes mit Salzsäure, ist dann aber optisch unwirksam. — Asparagin wird mit Barytwasser bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht und der Baryt aus der noch heis-

sen Lösung mit Schwefelsäure gefällt. Oder man kocht Asparagin mit Salzsäure oder Salpetersäure und stumpft die Säure mit Marmor ab; die Asparaginsäure fällt dann in kleinen Krystallen. Kleine rhombische Krystalle, in 364 Thl. kaltem, in weniger heissem Wasser und sehr schwer in Alkohol löslich; von Säuren und Alkalien werden sie leicht gelöst. Die Lösung der Asparaginsäure in Alkalien dreht die Polarisationsebene nach links, die in Säuren nach rechts. In höherer Temperatur bläht sich die Asparaginsäure auf und wird zersetzt. — Von salpetriger Säure wird sie in Aepfelsäure verwandelt.

Optisch unwirksame Asparaginsäure. Saures äpfelsaures Ammoniak wird auf 200° erhitzt, der Rückstand mit Salzsäure mehrere Stunden gekocht, die Lösung verdunstet und die ausgeschiedenen Krystalle von salzsaurer Asparaginsäure werden mit Ammoniak zersetzt. — Kleine, sternförmig vereinigte Krystalle, dem monoclinischen System angehörend. Sie lösen sich in 208 Thl. kaltem Wasser, leicht in Säuren; die Lösung dreht nicht die Polarisationsebene; durch salpetrige Säure wird sie in optisch unwirksame Aepfelsäure übergeführt (§. 629).

Die Asparaginsäure bildet Verbindungen mit den Säuren und Basen.

Salzsaure Asparaginsäure $C_4H_7NO_8, HCl$. Zerfliessliche, rhombische Prismen, die sich beim Lösen in Wasser unter Abscheidung von Asparaginsäure, aber nicht beim Lösen in Salzsäure zersetzen und beim Erhitzen unter Verlust von Wasser und Salzsäure in Fumarimid übergehen. — Die Krystalle der salzsauren Verbindung der optisch unwirksamen Asparaginsäure gehören dem monoclinischen System an, die an der Luft nicht zerfliessen und beim Lösen in Wasser sich zersetzen, aber keine Asparaginsäure abscheiden.

Schwefelsaure Asparaginsäure $C_4H_7NO_8, S_2H_2O_8$. In erwärmter concentrirter Schwefelsäure wird Asparaginsäure gelöst; nach einigen Tagen scheiden sich grosse Prismen ab.

Salpetersaure Asparaginsäure wird in schönen Krystallen erhalten.

Die einbasische Asparaginsäure bildet mit den Basen neutrale und basische Salze.

Asparaginsaures Ammoniak krystallisirt schwierig.

Asparaginsaures Kali $C_4H_6KNO_8$. Leicht lösliche Krystalle.

Asparaginsaures Natron $C_4H_6NaNO_8 + 2\,aq$. Das Salz der optisch wirksamen Säure krystallisirt in rhombischen Nadeln, häufig mit hemiedrischen Flächen; 10 Thl. kaltes Wasser lösen 9 Thl. des Salzes. — Die Krystalle des Natronsalzes der optisch unwirksamen Säure gehören dem monoclinischen System an und 10 Thl. kaltes Wasser lösen 8,5 Thl. des Salzes.

Asparaginsaurer Baryt $C_4H_6BaNO_8 + 4\,aq$. Feine Nadeln. Fügt man nach und nach Barythydrat zur heissen Lösung derselben, so scheiden sich ziemlich grosse, glänzende Prismen eines basischen Salzes $C_4H_6BaNO_8, BaO + 5\,aq$. ab, die bei 160° unter Wasserverlust in $C_4H_5Ba_2NO_8$ übergehen sollen; Kohlensäure fällt aus der Lösung die Hälfte des Baryts.

Asparaginsaurer Kalk. Leicht lösliche gummiartige Masse. Die Lösung mit überschüssigem Kalk versetzt liefert beim freiwilligen Verdunsten schöne Krystalle $C_4H_6CaNO_8, CaO + 7\,aq.$, die sich bei 160° in $C_4H_5Ca_2NO_8$ verwandeln sollen.

Asparaginsaure Magnesia. Das neutrale Salz bildet krystallinische

Krusten, in 16 Thl. kochendem Wasser löslich; das basische Salz ist gummiartig.

Asparaginsaures Zinkoxyd. Nicht zerfliessliche weisse Masse.

Asparaginsaures Nickeloxyd. Grüne, rissige Masse.

Asparaginsaures Kupferoxyd. Das neutrale Salz ist nur in Lösung bekannt. Beim Vermischen heisser Lösungen von Kupfervitriol und asparaginsaurem Baryt setzen sich aus dem Filtrat blaue Krystalle einer basischen Verbindung $C_4 H_6 Cu N O_8, Cu O + 9$ aq. ab; bei 160° scheint sie unter Freiwerden von Wasser in $C_4 H_5 Cu_2 N O_8$ überzugehen.

Asparaginsaures Bleioxyd $C_4 H_6 Pb N O_8$. Weisser Niederschlag. Das basische Salz soll zusammengesetzt sein $C_4 H_6 Pb N O_8, Pb O$ und kann nur mit der optisch unwirksamen Asparaginsäure erhalten werden. Das Natronsalz dieser gibt mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen käsigen Niederschlag und das sehr verdünnte Filtrat setzt nach einiger Zeit harte warzige Krystalle der erwähnten Verbindung ab. Aus der optisch wirksamen Asparaginsäure erhält man bei gleicher Behandlung nur basisch essigsaures Bleioxyd. — Asparaginsaures und salpetersaures Bleioxyd $C_4 H_6 Pb N O_8, N Pb O_6$ krystallisirt in Nadeln, wenn man Asparagin mit Salpetersäure erhitzt, mit salpetersaurem Bleioxyd fällt und bis zur Lösung des Niederschlages wieder erwärmt, durch Wasser und durch Erhitzen über 150° wird das Salz zersetzt.

Asparaginsaures Silberoxyd $C_4 H_6 Ag N O_8$. Gelbliche Krystalle.

Ein basisches Salz $C_4 H_5 Ag_2 N O_8$ scheidet sich theils amorph, theils in Krystallen aus, wenn man eine Lösung von Asparaginsäure in überschüssigem Ammoniak mit Silberlösung fällt.

Asparaginsaures Quecksilberoxyd $C_4 H_6 Hg N O_8, Hg O$. Weisses Pulver, beim Erhitzen der Asparaginsäure mit Quecksilberoxyd und Wasser entstehend.

Maleïnsäure $C_4 H_4 O_8$.

§. 624. Aepfelsäure sehr lange auf 150° erhitzt verwandelt sich fast nur in Fumarsäure und Wasser; bei 176° gehen Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Wasser über und in der Retorte bleibt Fumarsäure; bei 200° entstehen dieselben Producte, aber Maleinsäureanhydrid in überwiegender Menge:

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{C_4 H_6 O_{10}} = \underset{\substack{\text{Malein-}\\\text{säure.}\\\text{Fumarsäure.}}}{C_4 H_4 O_8} + 2 H O$$

Man erhitzt rasch in einer geräumigen Retorte die Aepfelsäure, bis der Rückstand anfängt dick zu werden und entfernt dann das Feuer. Bei Concentration des Destillats in gelinder Wärme krystallisirt die Maleinsäure.

Farblose und geruchlose Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, auch löslich in Aether; die wässrige Lösung effloresc irt stark beim freiwilligen Verdunsten. Die Krystalle schmelzen bei 130° und sieden bei 160°, wobei sie sich in Wasser und Maleinsäureanhydrid zerlegen; werden sie im verschlossenen Rohr erhitzt, oder in der Weise, dass die Destillationsproducte wieder zurückfliessen, so verwandeln sie sich in Fumarsäure.

Maleinsaurer Kalk geht bei der Gährung mit Käse in bernsteinsauren Kalk über.

Barytwasser giebt mit Maleinsäurelösung einen weissen, bald krystallinisch werdenden und in Wasser ziemlich löslichen Niederschlag; verdünnte Bleizucker- und Maleinsäurelösung setzen beim Vermischen einen weissen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag ab, concentrirte Lösungen erstarren zu einer dem Stärkekleister ähnlichen Masse, die sich später auch in Krystalle umsetzt.

Von den Salzen der Maleinsäure sind nur das Blei-, Silber- und Kupfersalz unlöslich; Säuren scheiden aus den Lösungen keine Maleinsäure ab.

Maleinsaures Ammoniak. Das neutrale Salz bildet eine zerfliessliche, krystallinische Gallerte. Saures $C_4 H_3 (NH_4) O_8$. An der Luft unveränderliche, leicht lösliche Blättchen. Bei der trockenen Destillation bleibt ein Rückstand, der dem ähnlich ist, welchen saures äpfelsaures Ammoniak hinterlässt und der durch Kochen mit Salzsäure in optisch unwirksame Asparaginsäure übergeht.

Maleinsaures Kali. Neutrales $C_4 H_2 K_2 O_8$. Weisse, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen und durch Weingeist aus der wässrigen Lösung körnig krystallinisch gefällt werden. Saures $C_4 H_3 K O_8 + aq$. Kleine, leicht lösliche Krystalle.

Maleinsaures Natron. Neutrales $C_4 H_2 Na_2 O_8$. Leicht lösliche Nadeln, durch Alkohol als krystallinisches Pulver gefällt werdend. Saures $C_4 H_3 Na O_8 + 6 aq$. In kaltem Wasser wenig lösliche Prismen.

Maleinsaures Kali-Natron $C_4 H_2 Na K O_8 + 2 aq$. Dem weinsauren Kalk ähnliche, zerfliessliche Krystalle.

Maleinsaurer Baryt. Neutraler $C_4 H_2 Ba_2 O_8 + 4 aq$. Glänzende, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche Schuppen. Saurer $C_4 H_3 Ba O_8 + 5 aq$. Bei starker Concentration der Lösung in undeutlichen Krystallen anschiessend.

Maleinsaurer Strontian. Neutraler $C_4 H_2 Sr_2 O_8 + 10 aq$. Feine Nadeln. — Saurer $C_4 H_3 Sr O_8 + 8 aq$. Prismen.

Maleinsaurer Kalk. Neutraler $C_4 H_2 Ca_2 O_8 + 2 aq$. In Wasser leicht lösliche kleine Nadeln. — Saurer $C_4 H_3 Ca O_8 + 5 aq$. Lange, in Wasser leicht lösliche Prismen.

Maleinsaure Magnesia. Neutrale $C_4 H_2 Mg_2 O_8$. Beim Verdunsten der Lösung als schwammige Masse zurückbleibend, durch Alkohol aus der Lösung voluminös gefällt werdend. — Saures $C_4 H_3 Mg O_8 + 6 aq$. Kleine Krystalle, die in Wasser sehr löslich sind.

Maleinsaures Zinkoxyd $C_4 H_2 Zn_2 O_8 + 4 aq$. Beim Verdunsten der Lösung in gelinder Wärme scheidet es sich in gelatinösen Flocken ab, die später krystallinisch werden; beim Kochen der Lösung erhält man es in krystallinischen Krusten.

Maleinsaures Nickeloxyd $C_4 H_2 Ni_2 O_8 + 2 aq$. Kleine grüne Krystalle und krystallinische Krusten, die sich leicht in Wasser lösen.

Maleinsaures Kupferoxyd $C_4 H_2 Cu_2 O_8 + 2 aq$. Blaue Krystalle, in kaltem und heissem Wasser schwer, in Ammoniak leicht löslich; versetzt man die concentrirte ammoniakalische Lösung mit Weingeist, so fällt ein blaues krystallinisches Pulver $C_4 H_2 (N H_3 Cu) O_8 + 4 aq$.

Maleinsaures Bleioxyd $C_4 H_2 Pb_2 O_8 + 6 aq$. Maleinsäure fällt diese Verbindung aus Bleizuckerlösung; der Niederschlag verwandelt sich in Blättchen.

Maleinsaures Silberoxyd. Neutrales $C_4 H_2 Ag_2 O_8$. In Silberlösung wird durch ein maleinsaures Salz ein Niederschlag hervorgebracht, der sich in einigen Stunden in grosse Krystalle verwandelt. — Saures $C_4 H_3 Ag O_8$. Feine Nadeln, die sich beim Verdunsten einer Silberlösung mit Maleinsäure abscheiden.

Maleïnsäureanhydrid (Fumarsäureanhydrid) $C_4 H_2 O_6$.

§. 625. Maleinsäure wird rasch destillirt, bis der Rückstand aus Fumarsäure besteht und das Destillat rectificirt, indem man die zuerst übergehenden wässrigen Antheile für sich auffängt; diese Operation muss so oft wiederholt werden, als noch Wasser wahrnehmbar ist und Fumarsäure zurückbleibt. — Das Maleinsäureanhydrid schmilzt bei 57°, siedet bei 176° und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Fumarsäure $C_4 H_4 O_8$.

§. 626. Sie entsteht durch Erhitzen der Aepfelsäure und findet sich im isländischen Moos, in den Fumariaarten, in Glaucium luteum, in Corydalis bulbosa und in den Champignons.

Aepfelsäure wird in einer Retorte bei einer 150° möglichst wenig übersteigenden Temperatur erhalten, bis keine Dämpfe mehr übergehen und der aus Fumarsäure bestehende Rückstand durch Krystallisation gereinigt. — Fumaria officinalis wird mit wenig Wasser zerquetscht und ausgepresst; das Albumin durch Aufkochen coagulirt, das Filtrat mit Blei gefällt und der gewaschne und in heissem Wasser vertheilte Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelblei filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten Krystalle der Fumarsäure ab, von welchen die Mutterlauge beim Verdunsten noch mehr liefert. Mit Thierkohle oder durch Lösen in concentrirter Salpetersäure werden sie vollkommen farblos erhalten.

Breite gestreifte Säulen, erst in starker Hitze schmelzend und über 200° sublimirend, wobei ein Theil in Wasser und Maleinsäureanhydrid zerlegt wird. Die Fumarsäure löst sich in 200 Thl. kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether; die wässrige Lösung im verschlossenen Gefässe auf 250° erhitzt giebt keine Aepfelsäure. In kochender Salpetersäure ist sie leicht löslich, und krystallisirt beim Erkalten unverändert heraus; auch mit Wasser und Bleisuperoxyd oder saurem chromsaurem Kali gekocht wird sie nicht oxydirt. — Durch Gährung wird sie in Bernsteinsäure verwandelt.

Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt eine Lösung der Fumarsäure in 200000 Thl. Wasser noch einen Niederschlag.

Die fumarsauren Salze stellt man durch Kochen der Fumarsäure mit den essigsauren Salzen dar; aus ihren Lösungen wird durch Säuren Fumarsäure abgeschieden.

Fumarsaures Ammoniak. Neutrales. Es ist leicht löslich und geht beim Verdunsten der Lösung in das saure Salz über. Saures $C_4 H_3 (NH_4) O_8$. In Wasser leicht lösliche Prismen, die bei trockner Destillation denselben Rückstand wie das äpfelsaure und maleinsaure Ammoniak lassen.

Fumarsaures Kali. Neutrales $C_4 H_2 K_2 O_8 + 4$ aq. In Wasser leicht lösliche Tafeln oder sternförmig vereinigte Nadeln. Saures $C_4 H_3 K O_8$. Nadeln, die in kaltem Wasser weit weniger löslich sind, als das neutrale Salz.

Fumarsaures Natron $C_4 H_2 Na_2 O_8 + 2$ aq. u. 6 aq. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung krystallisirt es mit 6 aq., beim Fällen der Lösung mit Weingeist entsteht ein krystallinisches Pulver mit 2 aq.

Fumarsaurer Baryt $C_4 H_2 Ba_2 O_8$. Krystallinische Körner, die in Wasser und Alkohol wenig löslich sind.

Fumarsaurer Strontian $C_4 H_2 Sr_2 O_8 + 6$ aq. Krystallinisches Pulver, dessen Löslichkeit in Wasser und Alkohol wie die des Barytsalzes ist.

Fumarsaurer Kalk $C_4 H_2 Ca_2 O_8 + 6$ aq. Findet sich in den Fumariaarten. Kleine glänzende Prismen, die sich kaum in Wasser lösen.

Fumarsaure Magnesia $C_4 H_2 Mg_2 O_8 + 8$ aq. Aus der mit Fumarsäure verdunsteten Lösung von essigsaurer Magnesia scheidet Weingeist dieses Salz pulverig ab.

Fumarsaures Zinkoxyd $C_4 H_2 Zn_2 O_8 + 6$ aq. u. 8 aq. In Wasser leicht lösliche, glänzende Krystalle, die beim Abdampfen der Lösung anschiessen; bei freiwilligem Verdunsten derselben erhält man Krystalle mit 8 aq.

Fumarsaures Nickeloxyd $C_4 H_2 Ni_2 O_8 + 8$ aq. Grünes Pulver, das in Wasser löslich ist.

Fumarsaures Kobaltoxyd $C_4 H_2 Co_2 O_8 + 6$ aq. Weingeist fällt es aus der mit Fumarsäure abgedampften Lösung des essigsauren Kobaltoxyds roth und pulverig.

Fumarsaures Eisenoxyd ist ein brauner Niederschlag, den fumarsaures Ammoniak in Eisenchlorid hervorbringt.

Fumarsaures Manganoxydul $C_4 H_2 Mn_2 O_8 + 6$ aq. Weisser, in Wasser wenig löslicher Niederschlag.

Fumarsaures Kupferoxyd $C_4 H_2 Cu_2 O_8 + 6$ aq. Blauer, krystallinischer Niederschlag, der sich in Wasser wenig, dagegen in Ammoniak löst, beim Verdunsten dieser Lösung in kleinen blauen Octaëdern anschiesst und durch Alkohol in blauen Nadeln gefällt wird.

Fumarsaures Bleioxyd $C_4 H_2 Pb_2 O_8 + 4$ aq. oder 6 aq. Aepfelsaures Bleioxyd geht bei 230° in dieses Salz über. Verdünnte Lösungen von Bleizucker und fumarsaurem Kali geben beim Vermischen einen weissen Niederschlag, der sich beim Kochen wieder löst und beim Erkalten in glänzenden Nadeln anschiesst; in kaltem Wasser sind sie nicht, in heissem leicht löslich. In basisch essigsaurem Bleioxyd entsteht durch fumarsaures Kali ein pulveriger Niederschlag, $C_4 H_2 Pb_2 O_8$, PbO, der mit Ammoniak behandelt in ein noch basischeres Salz übergeht.

Fumarsaures Silberoxyd $C_4 H_2 Ag_2 O_8$. In Wasser unlöslicher Niederschlag, beim Erhitzen explodirend. In Ammoniak und in Salpetersäure ist er löslich.

Fumarsaures Quecksilberoxydul $C_4 H_2 Hg_2 O_8$. Weisser, krystallinischer Niederschlag. — Sublimatlösung wird von fumarsaurem Kali gefällt.

§. 627. **Fumarsäure-Aethyläther** $C_4 H_2 (C_2 H_5)_2 O_8$. Man unterwirft eine mit Salzsäuregas gesättigte weingeistige Lösung der Fumarsäure der Destillation, und trocknet den zuletzt übergehenden Aether über Chlorcalcium. — Angenehm nach Früchten riechendes Liquidum, das in Wasser etwas löslich ist und mit Ammoniak nach einiger Zeit Blättchen von Fumaramid giebt.

Fumaramid $C_4 H_6 N_2 O_4$.

§. 628. Fumarsäureäther lässt man mit wässrigem Ammoniak stehen. Es scheiden sich nach einiger Zeit Blättchen des Amids ab, die in kaltem Wasser und in absolutem Alkohol unlöslich sind, in kochendem Wasser sich lösen, aber dabei zum Theil in fumarsaures Ammoniak übergehen. Quecksilberoxyd wird beim Kochen mit Wasser und Fumaramid entfärbt und die entstehende Verbindung soll die Zusammensetzung $C_4 H_4 Hg_2 O_4, 2 H O$ besitzen.

§. 629. Fumarimid $C_4 H_3 N O_4 + aq$. Saures äpfelsaures Ammoniak schmilzt bei 160° — 200°, bläht sich auf, verliert Wasser und der Rückstand ist röthlich und harzig, verwandelt sich aber beim Waschen mit heissem Wasser in ein amorphes Pulver. In heissem Wasser ist es unlöslich, in heissen concentrirten Säuren löst es sich und bei mehrstündigem Kochen mit letzteren und Verdunsten der Lösung bleibt die Verbindung der Salzsäure mit optisch unwirksamer Asparaginsäure,

$$\underset{\text{Fumarimid}}{C_4 H_3 N O_4} + 4 H O = \underset{\text{Asparagin-säure.}}{C_4 H_7 N O_8}$$

Ganz ähnlich verhalten sich das saure maleinsaure und fumarsaure Ammoniak in der Hitze.

Weinsäuregruppe.

§. 630. Das Radical dieser Gruppe (Tartryl) $C_4 H_4 O_8$ ist zweibasisch und die vorzüglichsten Verbindungen desselben sind:

$$\underset{\text{Typus}}{\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4};\quad \underset{\text{Weinsäure. Traubensäure.}}{\left.\begin{matrix}C_4 H_4 O_8\\H_2\end{matrix}\right\}O_4};\quad \underset{\text{Weinsäureanhydrid}}{C_4 H_4 O_8, O_2}$$

$$\underset{\text{Typus}}{N_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.};\quad \underset{\text{Tartramid.}}{N_2\left\{\begin{matrix}C_4 H_4 O_8\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.}\quad \underset{\text{Typus}}{\left.\begin{matrix}N H_4\\H\end{matrix}\right\}O_2};\quad \underset{\text{Tartraminsäure.}}{\left.\begin{matrix}N H_2 (C_4 H_4 O_8)\\H\end{matrix}\right\}O_2}$$

Weinsäure $C_4 H_6 O_{12}$.

§. 631. Es giebt mehrere isomerische und sehr ähnliche Säuren, die aber in ihren physikalischen Eigenschaften Verschiedenheiten zeigen:

Rechtsweinsäure, die gewöhnliche Weinsäure, dreht die Polarisationsebene nach rechts.

Linksweinsäure dreht die Polarisationsebene nach links.

Traubensäure ist optisch unwirksam, lässt sich aber in Rechtsweinsäure und Linksweinsäure zerlegen.

Eine andere optisch unwirksame Weinsäure kann nicht in Rechtsweinsäure und Linksweinsäure gespalten werden.

Metaweinsäure und Isoweinsäure sind zerfliessliche Stoffe, die durch Schmelzen der Weinsäure entstehen; ihre optischen Eigenschaften sind noch unbekannt.

Rechtsweinsäure. Sie ist eine im Pflanzenreich sehr verbreitete Säure und findet sich im freien Zustande oder als saures weinsaures Kali. In den Weintrauben, unreifen Vogelbeeren, Tamarinden, Kartoffeln, Gurken u. s. w. kommt sie vor.

Die Säure stellt man aus dem Weinstein dar, der mit heissem Wasser und Kreide behandelt wird, wobei sich unlöslicher weinsaurer Kalk und neutrales weinsaures Kali bilden; die Lösung, welche letzteres enthält, fällt man mit Chlorcalcium; wodurch wieder weinsaurer Kalk ausgeschieden wird; beide Kalkniederschläge werden durch Digestion mit der zur vollständigen Zersetzung grade hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat vom Gyps wird zur Krystallisation verdunstet.

Grosse farblose Krystalle, dem monoclinischen System angehörend und häufig mit hemiedrischen Flächen; an der Luft sind sie unveränderlich, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich; die wässrige Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts; die Krystalle werden beim Erwärmen electrisch und zwar findet sich an der rechten Seite + an der linken Seite — Electricität; beim Abkühlen der erwärmten Krystalle findet die umgekehrte Vertheilung der Electricität statt.

Die Weinsäure schmilzt zwischen 170⁰ und 180⁰ und verwandelt sich erst in Metaweinsäure, dann in Isoweinsäure; unmittelbar darauf wird Wasser entwickelt und Weinsäureanhydrid entsteht; in stärkerer Hitze tritt Zersetzung unter Bildung von Brenzweinsäure und Brenztraubensäure ein. An der Luft erhitzt, verbrennt sie und verbreitet den Geruch nach verbranntem Zucker; mit Platinschwamm gemengt und im Sauerstoffstrom auf 160⁰ erhitzt, entwickeln sich Kohlensäure und Wasser.

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure treten Kohlenoxyd, etwas Kohlensäure und schweflige Säure auf. — Mit Mennige und Wasser zusammengerieben bildet die Weinsäure Ameisensäure, mit Bleisuperoxyd und Wasser erwärmt, entsteht dieselbe Säure und Kohlensäure; ebenso verhält sich chromsaures Kali. Die wässrige Lösung der Weinsäure reducirt in der Siedhitze Silber, Gold und Platin aus ihren Lösungen. Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in Nitroweinsäure. Chlor wirkt wenig auf die wässrige Lösung ein; Brom zu weinsaurem

Kali gefügt, bildet saures weinsaures Salz und Bromkalium. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird die Weinsäure in Essigsäure und Oxalsäure zerlegt,

$$\underset{\text{Weinsäure}}{C_4H_6O_{12}} = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_4} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_8}$$

Linksweinsäure. Darstellung siehe Traubensäure.

Sie stimmt in allen Eigenschaften mit der Rechtsweinsäure überein, bis auf die hemiedrischen Flächen; bei der Rechtsweinsäure liegen diese auf derrechten, bei der Linksweinsäure auf der linken Seite, so dass der Krystall der einen Säure als Spiegelbild des Krystalls der andern erscheint — die Electricität; beim Erwärmen der Krystalle der Rechtsweinsäure zeigt sich die + Electricität auf der rechten, bei der Linksweinsäure auf der linken Seite — und das Verhalten gegen das polarisirte Licht; die Lösung der Linksweinsäure lenkt bei gleicher Concentration die Polarisationsebene so weit nach links ab, als die der Rechtsweinsäure nach rechts.

Die Weinsäure fällt aus den Lösungen der Kalisalze schwer lösliches saures weinsaures Kali; in Chlorcalciumlösung entsteht erst nach der Neutralisation ein Niederschlag von weinsaurem Kalk, der sich in der Kälte in Kalilauge löst, beim Kochen der Lösung wieder gefällt wird.

Von den Salzen der Weinsäure sind nur die neutralen Alkalisalze leicht löslich in Wasser; die in Wasser unlöslichen werden fast alle von überschüssiger Kali- oder Natronlauge gelöst. Zwischen den Salzen der Rechts- und Linkweinsäure findet nur in der Lage der hemiedrischen Flächen und dem Verhalten gegen das polarisirte Licht ein Unterschied statt.

Weinsaures Ammoniak. Neutrales $C_4H_4(NH_4)_2O_{12}$. In Wasser leicht lösliche Krystalle, die an der Luft Ammoniak verlieren. — Saures $C_4H_5(NH_4)O_{12}$. Aus microscopischen Blättchen bestehender Niederschlag, der in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich ist. Das Salz der Rechtsweinsäure verbindet sich Aequivalent für Aequivalent mit dem sauren Ammoniaksalz der optisch wirksamen Aepfelsäure; das Salz der Linksweinsäure verbindet sich nicht damit.

Weinsaures Kali. Neutrales $C_4H_4K_2O_{12}$. In Wasser sehr leicht lösliche grosse Krystalle mit hemiedrischen Flächen; Säuren fällen aus der Lösung saures weinsaures Kali, ebenso verhält sich Brom, ohne dass die Weinsäure zersetzt wird. — Saures (Weinstein) $C_4H_5KO_{12}$. Es scheidet sich beim Lagern des Weins in braunen Krusten ab und wird durch wiederholte Krystallisationen gereinigt. Es ist in 240 Thl. kaltem und in 15 Theilen heissem Wasser, nicht in Alkohol löslich. Beim Glühen stösst es eigenthümlich riechende Dämpfe aus und lässt ein Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali, schwarzer Fluss genannt, zurück; wird der Weinstein mit so viel Salpeter gemengt, als zur Verbrennung der Weinsäure nothwendig ist, so ist der Verpuffungsrückstand der sogenannte weisse Fluss.

Weinsaures Kali-Ammoniak $C_4H_4K(NH_4)O_{12}$ schiesst in monoclinischen Krystallen an, die an der Luft Ammoniak verlieren und leicht löslich sind.

Weinsaures Natron. Neutrales $C_4H_4Na_2O_{12} + 4$ aq. Rhombische Krystalle, die sich in 5 Thl. Wasser lösen. Saures $C_4H_5NaO_{12} + 2$ aq. Wasserhelle Säulen, in 9 Thl. kaltem und in 1,8 Thl. warmem Wasser löslich.

Weinsaures Natron-Ammoniak $C_4H_4Na(NH_4)O_{12} + 8$ aq. Dem weinsauren Kali-Natron isomorphe Krystalle.

Weinsaures Kali-Natron (Seignettesalz) $C_4H_4NaKO_{12} + 8$ aq. Grosse, rhombische Krystalle, die sich in 2,5 Thl. kaltem Wasser lösen.

Weinsaures Lithion. Das neutrale Salz ist zerfliesslich und krystallisirt nicht; das saure $C_4H_5LiO_{12} + 3$ aq. bildet kleine, leicht lösliche Krystalle. Mit Kali und Natron bildet das weinsaure Lithion leicht lösliche Doppelsalze: $C_4H_4LiKaO_{12} + 2$ aq. u. $C_4H_4LiNaO_{12} + 4$ aq.

Weinsaurer Baryt $C_4H_4Ba_2O_{12}$. Weisser flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag. — Weinsaurer Kali-Baryt $C_4H_4BaKO_{12} + 2$aq. ist ein pulveriger Niederschlag, beim Verdunsten von Weinstein mit Barytwasser entstehend. — Die entsprechende Natronverbindung $C_4H_4BaNaO_{12} + 2$aq. scheidet sich beim Vermischen der Lösungen von Chlorbarium und Seignettesalz in schwer löslichen Nadeln ab.

Weinsaurer Strontian $C_4H_4Sr_2O_{12} + 8$ aq. In 147 Thl. kaltem Wasser lösliche Säulen. — Doppelsalze mit Kali und Natron $C_4H_4SrKO_{12} + 2$aq. u. $C_4H_4SrNaO_{12}$ werden wie die entsprechenden Barytsalze dargestellt.

Weinsaurer Kalk. Neutraler $C_4H_4Ca_2O_{12} + 8$ aq. Er findet sich in vielen Pflanzen; aus Chlorcalciumlösung fällt weinsaures Kali diese Verbindung als krystallinisches Pulver, das in den Mineralsäuren, Essigsäure und Weinsteinlösung sich auflöst; auch von Salmiak wird es gelöst, nach einigen Augenblicken scheiden sich jedoch wieder Krystalle des weinsauren Kalks ab; von Kalilauge wird er in der Kälte gelöst, beim Erhitzen der Lösung wieder gefällt. Weinsaures Kali löst ihn beim Kochen und beim Verdunsten erstarrt der Rückstand zu einem Haufwerk von Krystallen (vielleicht weinsaurer Kali-Kalk). Der unreine weinsaure Kalk liefert bei der Gährung Butteressigsäure (§. 388). — Saurer $C_4H_5CaO_{12}$. In kaltem Wasser wenig, in heissem mehr lösliche Krystalle. — Weinsaurer Natron-Kalk soll sich in Nadeln aus einer Chlorcalciumlösung auf Zusatz von Seignettesalz abscheiden.

Weinsaure Magnesia. Neutrale $C_4H_4Mg_2O_{12} + 8$ aq. Krystallinische Krusten, in 122 Thl. kaltem Wasser löslich. — Saure $C_4H_5MgO_{12}$ bildet krystallinische Krusten, die sich schon in 52 Thl. kaltem Wasser lösen. — Weinsaure Kali-Magnesia $C_4H_4MgKO_{12} + 8$ aq. scheidet sich aus der heissen Lösung in Krystallen. — Weinsaure Natron-Magnesia $C_4H_4MgNaO_{12} + 10$ aq. wird beim Verdunsten von Seignettesalz- und Chlormagnesiumlösung in Prismen erhalten.

Weinsaure Thonerde ist eine gummige, zerfliessliche Masse. Weinsäure verhindert die Fällung der Thonerde durch Alkalien.

Weinsaures Zinkoxyd. Kleine Krystalle, die sich aus dem Gemische der verdünnten Lösungen von weinsaurem Kali und Zinkvitriol absetzen und in Kali löslich sind.

Weinsaures Cadmiumoxyd. Feine, wollig anzufühlende Nadeln.

Weinsaures Nickeloxyd. Grünes, fast unlösliches Krystallpulver. Weinsäure verhindert die Fällung des Nickeloxyds durch Alkalien.

Weinsaures Kobaltoxyd. Rothes, krystallisirbares Salz. Alkalien fällen das Kobaltoxyd, bei Gegenwart von Weinsäure nicht. Weinsaures Kobaltoxyd-Kali bildet grosse Krystalle.

Weinsaures Eisenoxydul. Weisses, krystallinisches Pulver, das durch Weinsäure aus einer Eisenvitriollösung gefällt wird oder beim Lösen des Eisens in Weinsäure entsteht. — Weinsaures Eisenoxyd scheint die amorphe Masse zu sein, welche beim Verdunsten einer Lösung von Eisenoxydhydrat in Weinsäure zurückbleibt. — Wird Eisenoxydhydrat in saurem weinsaurem Ammoniak gelöst, so bleiben beim Verdunsten rothe Blättchen: $C_4H_4(Fe_2O_2)(NH_4)O_{12} + 3$ aq. (od. 4 aq.). — Bei Anwendung einer Weinsteinlösung bekommt man braune, bei durchfallendem Lichte rothe Schuppen: $C_4H_4(Fe_2O_2)KO_{12}$. — Eisenoxydul

und Eisenoxydlösungen werden bei Gegenwart von Weinsäure nicht durch Alkalien gefällt.

Weinsaures Manganoxydul. Kleine farblose Krystalle. Weinsäure verhindert die Fällung des Manganoxyduls durch Alkalien.

Weinsaures Chromoxyd. Chromoxyd löst sich mit grüner Farbe in Weinsäure; diese Lösung wird nicht durch Alkalien gefällt und lässt beim Verdunsten eine violette Salzmasse. Wird eine heisse Lösung von saurem chromsaurem Kali so lange mit Weinsäure versetzt, als noch Kohlensäure entweicht, so erhält man nach dem Verdunsten eine glasige, durch Alkohol fällbare Masse, die $C_4 H_4 (Cr_2 O_2) K O_{12} + 7$ aq. zusammengesetzt ist.

Weinsaures Uranoxydul. Basisches $C_4 H_4 Ur_2 O_{12}, Ur HO_2$. Graugrüner Niederschlag, den Weinsäure in einer Uranchlorürlösung hervorbringt; in Salzsäure ist er löslich, durch Ammoniak wird er wieder gefällt. — Weinsaures Uranoxyd $C_4 H_4 (Ur_2 O_2)_2 O_{12} + 2$ aq. u. 8 aq. Das Salz mit 8 aq. setzt sich bei freiwilligem Verdunsten der Lösung des Uranoxyds in Weinsäure, das mit 2 aq. beim Verdunsten der Lösung in der Wärme in Krystallen ab.

Weinsaures Wismuthoxyd $C_4 H_4 bi_2 O_{12} + 4$ aq.*) Auf Zusatz einer heissen concentrirten Weinsäurelösung zu einer heissen Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd scheidet sich diese Verbindung in kleinen Krystallen aus, die von Wasser zersetzt werden. Weinsteinlösung mit überschüssigem Wismuthoxyd gekocht liefert ein krystallinisches Pulver $C_4 H_2 K (Bi O_2) O_{10}$. (Vergleiche Brechweinstein).

Weinsaures Bleioxyd $C_4 H_4 Pb_2 O_{12}$. Weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich in weinsaurem Ammoniak löst.

Weinsaures Silberoxyd $C_4 H_4 Ag_2 O_{12}$. Beim Vermischen der kalten Lösungen von Seignettesalz und Silber als käsiger Niederschlag, der kochenden Lösungen in Form brauner Blättchen sich abscheidend; werden die nur auf 80° erwärmten Lösungen vermischt, so erhält man weisse Blättchen beim Erkalten; am Lichte schwärzen sich dieselben, in höherer Temperatur entwickeln sie Kohlensäure und Brenzweinsäure und hinterlassen metallisches Silber. In Ammoniak ist das weinsaure Silberoxyd löslich.

Weinsaures Quecksilberoxydul. Weinsäure oder weinsaure Salze fällen aus salpetersaurem Quecksilberoxydul ein weisses krystallinisches Pulver. — In salpetersaurem Quecksilberoxyd entsteht ebenfalls ein weisser Niederschlag. — Wird Quecksilberoxyd mit einer Lösung von weinsaurem Ammoniak erwärmt, so scheidet sich ein weisses Pulver unter Ammoniakentwickelung ab und das Filtrat giebt auf Zusatz von Wasser einen Niederschlag $C_4 H_4 (N H Hg_3)_2 O_{12} + 6$ aq. — Weinstein löst das Quecksilberoxyd bei der Digestion mit demselben auf und bildet kleine Prismen.

Weinsaures Zinnoxydul $C_4 H_4 Sn_2 O_{12}$. Die Lösung des Zinnoxyduls in Essigsäure giebt auf Zusatz einer heissen Weinsäurelösung weisse, mikroscopische Krystalle, die in Wasser löslich sind. — Weinstein und saures weinsaures Ammoniak liefern mit Zinnoxydul krystallisirende Doppelsalze.

Weinsaures Antimonoxyd $C_4 H_4 (Sb O_2)_2 O_{12} + 2$ aq. Weisser Niederschlag, der auf Zusatz von Weingeist zu einer Lösung des Antimonoxyds in Weinsäure entsteht; bei 100° verliert er beide Aeq. Krystallwasser, bei 190° noch 2 Aeq. HO und hat dann die Zusammensetzung $C_4 H_2 (Sb O_2)_2 O_{10}$. — Ein saures weinsaures Antimonoxyd $C_4 H_5 (Sb O_2) O_{12}$ scheint auf Zusatz von Weingeist zu einer zum Syrup abgedampften Lösung des Antimonoxyds in Weinsäure sich abzuscheiden; bei 160° verwandelt es sich in $C_4 H_3 (Sb O_2) O_{10}$. — Ein Salz, welches noch mehr Säure enthält, $C_4 H_5 (Sb O_2) O_{12}, C_4 H_6 O_{12} + 5$ aq., wird in voluminösen Krystallen beim Stehen der syrupdicken Lösung des Antimonoxyds in Weinsäure erhalten.

*) bi = $\frac{1}{3}$ Bi.

Weinsaures Antimonoxyd-Ammoniak $C_4H_4(SbO_2)(NH_4)O_{12} + aq$. Eine Lösung des sauren weinsauren Ammoniaks kocht man mit Antimonoxyd und verdunstet das Filtrat zur Krystallisation. Grosse, dem Brechweinstein isomorphe Krystalle, die an der Luft Ammoniak verlieren. — Ein Salz mit 5 Aeq. aq. schiesst aus der Mutterlauge in rhombischen Säulen an.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali (Brechweinstein) $C_4H_4(SbO_2)KO_{12} + aq$. Es bildet sich beim Kochen des Antimonoxyds mit Weinsäure und Wasser, und schiesst in grossen wasserhellen (seltner trüben) rhombischen Octaëdern, oder in Tetraëdern an. An der Luft verlieren sie allmälig das Krystallwasser und werden undurchsichtig, bei 200° entweichen noch 2 Aeq. HO und die Zusammensetzung ist dann $C_4H_2(SbO_2)KO_{10}$; sie lösen sich in 15 Thl. kaltem und in 2 Thl. kochendem Wasser. Die Lösung giebt mit Ammoniak und Kali einen weissen Niederschlag von Antimonoxyd; Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure fällen basische, im Ueberschuss der Säure lösliche Antimonoxydsalze; Sublimat fällt Calomel aus der Lösung; Gerbsäure bringt einen weissen flockigen Niederschlag hervor; Baryt-, Strontian-, Kalk-, Blei- und Silbersalze fällen Doppelsalze von weinsaurem Antimonoxyd mit der Basis des Fällungsmittels. In der Rothglühhitze giebt der Brechweinstein eine pyrophorische Masse, aus einer Legirung von Antimon, Kalium und Kohle bestehend. — Der Brechweinstein wirkt stark brechenerregend. — Aus der syrupdicken Mutterlauge des Brechweinsteins schiessen rhombische Säulen von der Zusammensetzung $C_4H_4(SbO_2)KO_{12}$, $C_4H_6O_{12} + 5\,aq$. an, deren Lösung durch Weingeist in Brechweinstein und Weinsäure zerlegt wird. — Beim Kochen der Brechweinsteinlösung mit Weinstein bilden sich Blättchen, $C_4H_4(SbO_2)KO_{12}$, $3\,C_4H_5KO_{12}$, die in Wasser wenig löslich sind.

Weinsaures Antimonoxyd-Natron $C_4H_4(SbO_2)NaO_{12} + aq$. Rhombische Krystalle.

Weinsaurer Antimonoxyd-Baryt $C_4H_4(SbO_2)BaO_{12} + 2\,aq$. Blättchen, die bei 250° übergehen in $C_4H_2(SbO_2)BaO_{10}$.

Weinsaurer Antimonoxyd-Strontian $C_4H_4(SbO_2)SrO_{12}$. Krystallinischer Niederschlag. Wird er mit einer Lösung von salpetersaurem Strontian digerirt, so setzen sich aus der Lösung bei freiwilligem Verdunsten grosse Krystalle $C_4H_4(SbO_2)SrO_{12}$, $NSrO_6 + aq$. ab.

Weinsaures Antimonoxyd-Uranoxyd $C_4H_4(SbO_2)(UrO_2)O_{12} + 8\,aq$. Gelbe Nadeln; nach dem Trocknen bei 200° $C_4H_2(SbO_2)(UrO_2)O_{10}$ zusammengesetzt.

Weinsaures Antimonoxyd-Bleioxyd $C_4H_4(SbO_2)PbO_{12}$. Weisser Niederschlag; bei 230° getrocknet $C_4H_2(SbO_2)PbO_{10}$ zusammengesetzt.

Weinsaures Antimonoxyd-Silberoxyd $C_4H_4(SbO_2)AgO_{12}$. Weisser Niederschlag, der bei 160° in $C_4H_2(SbO_2)AgO_{10}$ übergeht.

Antimonsäure geht ebenfalls mit Weinstein eine leicht lösliche Verbindung ein, die beim Verdunsten als gummige Masse zurückbleibt.

Weinsaures Ammoniak mit arseniger Säure $C_4H_4(AsO_2)(NH_4)O_{12}$. Grosse Krystalle, die sich beim Verdunsten der Lösung der arsenigen Säure in saurem weinsaurem Ammoniak bilden. — Die ebenso dargestellten Verbindungen mit Kali und Natron krystallisiren weniger gut.

Weinsaures Kali mit Arsensäure $C_4H_4(AsO_4)KO_{12} + 5\,aq$. ist ein krystallinisches Silber, das sich beim Kochen von Weinstein mit einer concentrirten Arsensäurelösung bildet; es ist in Wasser löslich und kann durch Weingeist gefällt werden.

Borsäure mit Weinsäure zusammengerieben, giebt ein an feuchter Luft zerfliessendes Gemenge. Verdampft man 1 Thl. Borsäure, 2 Thl. Weinstein und 24 Thl. Wasser zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Weingeist, so bleibt eine weisse, in Wasser leicht lösliche, amorphe Masse von der Zusammensetzung $C_4H_4(BO_2)KO_{12}$ zurück, aus deren Lösung Säuren weder Borsäure noch Weinstein abscheiden; bei 280° verliert sie Wasser und wird in

$C_4 H_2 (BO_2) K O_{10}$ verwandelt. Wird 1 Thl. Borsäure mit 12 Thl. Weinstein und Wasser gekocht, der überschüssige Weinstein entfernt und die Lösung verdunstet, so bleibt eine Verbindung, welche $2 C_4 H_4 (BO_2) K O_{12}, C_4 H_5 KO_{12}$ zusammengesetzt scheint. — Beim Verdunsten einer Lösung von 1 Thl. Borax und 3 Thl. Weinstein bleibt eine gummige, zerfliessliche Masse.

§. 632. Methyl-Weinsäure $C_4 H_5 (C H_3) O_{12}$. Weinsäure wird in der Siedhitze in einem gleichen Gewicht Holzgeist gelöst, bei einer Temperatur unter 100⁰ die Lösung zum Syrup verdampft, dieser in Wasser gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen. — Weisse, geruchlose Prismen, in Wasser, Holzgeist und Weingeist leicht, in Aether wenig löslich; die wässrige Lösung zerlegt sich beim Kochen in Holzgeist und Weinsäure, sie bringt in Kalk- und Barytwasser und in Bleizucker Niederschläge hervor. Beim Erhitzen der Krystalle treten Wasser, Holzgeist, Essigsäure-Methyläther und andere Producte auf.

Die Salze der Methylweinsäure gehen beim Kochen ihrer Lösungen in Holzgeist und weinsaure Salze über.

Das Kalisalz $C_4 H_4 (C H_3) K O_{12}$ krystallisirt in Prismen.

Das Natronsalz ist ein körniger Niederschlag, der sich in vielem Wasser löst.

Das Barytsalz $C_4 H_4 (C H_3) Ba O_{12}$ wird durch Sättigen einer heissen Lösung von Weinsäure in Holzgeist mit kohlensaurem Baryt und freiwilligem Verdunsten der Flüssigkeit in glänzenden Säulen erhalten; sie zersetzen sich leicht beim Kochen ihrer wässrigen Lösung.

Das Bleisalz ist ein krystallinisch werdender Niederschlag.

Das Silbersalz wird ebenfalls durch Fällung dargestellt.

Weinsäure-Methyläther $C_4 H_4 (C H_3)_2 O_{12}$ wird wie die Aethylverbindung dargestellt.

Aethyl-Weinsäure $C_4 H_5 (C_2 H_5) O_{12}$. — Weinsäure kocht man mit absolutem Alkohol, sättigt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt und filtrirt vom unlöslichen weinsauren Baryt; die aus dem eingedampften Filtrat erhaltenen Krystalle von äthylweinsaurem Baryt werden mit Schwefelsäure zerlegt. — Die Aethylweinsäure krystallisirt in geruchlosen, sauersüss schmeckenden Prismen, die an der Luft zerfliessen, in Alkohol leicht, in Aether nicht löslich sind; die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen. Die Krystalle liefern bei trockener Destillation Alkohol, Wasser, Essigäther, Essigsäure, Elayl, Brenzweinsäure u. s. w.

In Barytwasser bringt eine Lösung der Aethylweinsäure einen Niederschlag hervor, der fast verschwindet, wenn die Mischung neutral ist, aber auf Zusatz überschüssiger Aethyl-Weinsäure wieder erscheint. — Kalkwasser, Bleizucker und Silberlösung werden gleichfalls durch die Säure gefällt.

Die äthylweinsauren Salze krystallisiren meistens; in der Lösung zersetzen sie sich beim Kochen in Alkohol und weinsaure Salze.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in seideglänzenden Nadeln.

Das Kalisalz $C_4 H_4 (C_2 H_5) K O_{12}$ bildet rhombische Krystalle, die in Weingeist wenig löslich sind.

Das Natronsalz schiesst in Blättern an.

Das Barytsalz $C_4 H_4 (C_2 H_5) Ba O_{12} + 2 aq.$, besteht aus rhombischen Säulen und Tafeln.

Das Kalksalz $C_4 H_4 (C_2 H_5) Ca O_{12} + 5 aq.$ schmilzt bei 100° im Krystallwasser.

Das Zinksalz krystallisirt in fettig anzufühlenden Säulen.

Das Bleisalz wird in kleinen perlglänzenden Säulen erhalten.

Das Kupfersalz $C_4 H_4 (C_2 H_5) Cu O_{12} + 6 aq.$ besteht aus blauen, seideglänzenden Nadeln.

Das Silbersalz $C_4 H_4 (C_2 H_5) Ag O_{12}$ ist ein aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag.

Weinsäure-Aethyläther $C_4 H_4 (C_2 H_5)_2 O_{12}$. Salzsäuregas wird durch die weingeistige Lösung der Weinsäure geleitet, mit kohlensaurem Kali die Flüssigkeit neutralisirt und dann mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten den Weinsäureäther als mit Wasser mischbare Flüssigkeit, die erst in hoher Temperatur zersetzt wird; durch Einwirkung der Hitze wird ein Theil der Weinsäure in diesem Aether in Traubensäure verwandelt. Mit Ammoniak liefert er Tartraminsäure-Aethyläther oder Tartramid.

Amyl-Weinsäure $C_4 H_5 (C_5 H_{11}) O_{12}$. Amylalkohol wird mit Weinsäure mehrere Tage bei 130° digerirt; es bildet sich eine syrupartige Flüssigkeit, die bei langsamem Erkalten zu warzenförmigen, Krystallen erstarrt, welche kaum nach Fuselöl riechen, leicht in Alkohol, schwerer in Aether und wenig in Wasser löslich sind; aus der wässrigen Lösung wird die Säure durch mehr Wasser in Oeltropfen abgeschieden. Die meisten amylweinsauren Salze sind löslich in Wasser, werden beim Kochen ihrer Lösung nicht zersetzt, wohl aber beim Trocknen bei 100°.

Amylweinsaures Kali $C_4 H_4 (C_5 H_{11}) K O_{12} + 2 aq.$ Es wird durch Zersetzung des Barytsalzes mit kohlensaurem Kali dargestellt und ist eine krystallinische, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche Salzmasse.

Amylweinsaures Natron $C_4 H_4 (C_5 H_{11}) Na O_{12}$. Warzenförmige, weiche Krystalle, leicht löslich in Wasser.

Amylweinsaurer Baryt $C_4 H_4 (C_5 H_{11}) Ba O_{12}$. Die wässrige Lösung der Amylweinsäure wird mit kohlensaurem Baryt neutralisirt; es bildet sich ein zäher Schaum, der nach dem Auswaschen mit Wasser an heissen Alkohol amylweinsauren Baryt abgiebt; er kann nicht aus didser Lösung in Krystallen erhalten werden, sondern wird durch Wasser in Flocken gefällt, die bei 100° schmelzen. Aus der vom Schaum getrennten Lösung scheiden sich beim Verdunsten perlmutterglänzende Blätter mit 2 Aeq. aq. ab.

Amylweinsaurer Kalk $C_4 H_4 (C_5 H_{11}) Ca O_{12}$. Krümliche, im Wasser leicht lösliche Salzmasse.

Amylweinsaures Bleioxyd. Aus essigsaurem Bleioxyd fällt amylweinsaures Kali ein basisches Salz.

Amylweinsaures Silberoxyd $C_4 H_4 (C_5 H_{11}) Ag O_{12}$. Heisse Lösungen von amylweinsaurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd werden vermischt; beim Erkalten scheiden sich glänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln ab.

Traubensäure $C_4 H_5 O_{12} + 2$ aq.

§. 633. Sie wurde 1822 von Kestner in Thann in grosser Menge bei Darstellung der Weinsäure erhalten; in geringer Menge findet sie sich in den meisten Sorten des unreinen Weinsteins. Beim Vermischen concentrirter Lösungen der Rechts- und Linksweinsäure wird Wärme frei und es scheiden sich Krystalle der Traubensäure ab; sie entsteht ferner bei Einwirkung der Wärme auf Weinsäureäther und auf einige weinsaure Alkaloïde.

Aus den Mutterlaugen des Weinsteins wird das Kalksalz dargestellt, dieses mit Schwefelsäure zerlegt und die Weinsäure und Traubensäure, welche in der Lösung enthalten sind, durch Krystallisation getrennt.

Rechts- oder linksweinsaures Cinchonin erhält man 5 bis 6 Stunden auf 170°, behandelt den Rückstand — aus traubensaurem Cinchonidin bestehend — mit Wasser und fällt das Filtrat mit Gypslösung; der Niederschlag von traubensaurem Kalk wird mit Schwefelsäure zersetzt.

Die Traubensäure schiesst in Krystallen an, die dem triclinischen System angehören, ihr Krystallwasser erst bei 100° verlieren und sich in 5,7 Thl. Wasser von 15° und 48 Thl. kaltem Alkohol von 0,809 spec. Gew. lösen; die Lösung lenkt nicht die Polarisationsebene ab. In höherer Temperatur scheint sich die Traubensäure der Weinsäure gleich zu verhalten; ebenso gegen die meisten Reagentien. Sie bringt in Chlorcalcium-, salpetersaurer Kalk- und Gypslösung Niederschläge von traubensaurem Kalk hervor, freie Weinsäure fällt diese Salzlösungen nicht. Wird Chlorcalciumlösung durch Traubensäure oder ein traubensaures Salz gefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und Ammoniak zugefügt, so wird wieder traubensaurer Kalk ausgeschieden, weinsaurer Kalk wird durch Ammoniak erst nach mehreren Stunden aus der salzsauren Lösung gefällt.

Die Traubensäure lässt sich in Rechts- und Linksweinsäure zerlegen. Zu dem Ende sättigt man gleiche Gewichtstheile der Säure mit Natron und Ammoniak, und überlässt die gemischten Lösungen der Verdunstung. Es setzen sich grosse Krystalle von rechts- und linksweinsaurem Natron-Ammoniak ab, die man daran unterscheidet, dass die Krystalle des rechtsweinsauren Doppelsalzes die hemiedrischen Flächen an der rechten, die der linksweinsauren Doppelsalze an der linken Seite haben; man sondert hiernach die Krystalle und scheidet daraus die Säure ab, indem man die Lösung des zu derselben Säure gehörigen Salzes mit salpetersaurem Bleioxyd ausfällt und mit Schwefelsäure den Niederschlag zerlegt. — Auch das traubensaure Cinchonicin lässt sich zur Zerlegung der Traubensäure anwenden, denn bei einer gewissen Concentration seiner Lösung krystallisirt linksweinsaures Cinchonicin heraus, während das rechtsweinsaure in der Mutterlauge bleibt.

Die Salze der Traubensäure besitzen die grösste Aehnlichkeit mit den weinsauren Salzen, nur kommen an ihren Krystallen keine hemiedrischen Flächen vor und ihre Lösungen sind optisch unwirksam.

Traubensaures Ammoniak. Neutrales und saures, vergleiche die entsprechenden weinsauren Salze.

Traubensaures Kali. Neutrales $C_4H_4K_2O_{12}+4$ aq. Leicht lösliche rhombische Tafeln. — Saures $C_4H_5KO_{12}$. In 180 Thl. kaltem und in 14,3 Thl. kochendem Wasser lösliche Krystalle. — Traubensaures Kali-Ammoniak krystallisirt schwierig in Nadeln.

Traubensaures Natron. Neutrales $C_4H_4Na_2O_{12}$. Leicht lösliche rhombische Prismen. Saures $C_4H_5NaO_{12}+2$ aq. In 11 Thl. kaltem Wasser lösliche Prismen.

Traubensaures Natron-Ammoniak ist unbekannt, da beim Versuch es darzustellen rechts- und linksweinsaure Doppelsalze erhalten werden (s. oben). Dasselbe ist beim traubensauren Natron-Kali der Fall.

Traubensaurer Baryt $C_4H_4Ba_2O_{12}+5$ aq. Krystallinischer Niederschlag, in 200 Thl. kochendem Wasser, nicht in Essigsäure und Kalilauge löslich.

Traubensaurer Strontian $C_4H_4Sr_2O_{12}+8$ aq. Krystallinischer Niederschlag. Löslichkeit wie beim Barytsalz.

Traubensaurer Kalk $C_4H_4Ca_2O_{12}+8$ aq. Amorpher oder krystallinischer Niederschlag, der von Salzsäure gelöst, durch Ammoniak wieder gefällt wird; in Essigsäure ist er unlöslich.

Traubensaure Magnesia $C_4H_4Mg_2O_{12}+10$ aq. Beim langsamen Erkalten der heissen Lösung in kleinen Prismen anschiessend, beim raschen Erkalten als weisses Pulver sich abscheidend.

Traubensaures Zinkoxyd. Zink löst sich in Traubensäure unter Wasserstoffentwicklung und beim Verdunsten der Lösung bilden sich Nadeln.

Traubensaures Nickeloxyd $C_4H_4Ni_2O_{12}+10$ aq. In kaltem Wasser wenig, in Kalilauge und heisser Sodalösung lösliche grüne Nadeln.

Traubensaures Kobaltoxyd. Frisch gefälltes Kobaltoxyd löst sich in Traubensäure, beim Verdunsten setzen sich rothe krystallinische Krusten ab, die in Kalilauge mit violetter Farbe auflöslich sind und durch Wasser aus dieser Lösung als schmutzig blauer Niederschlag wieder abgeschieden werden.

Traubensaures Eisenoxyd. Die Lösung des Eisenoxydhydrats in Traubensäure lässt beim Verdunsten einen braunen amorphen Rückstand, dessen Lösung durch Kali nicht gefällt wird.

Traubensaures Manganoxydul $C_4H_4Mn_2O_{12}+2$ aq. Kleine gelbliche Krystalle, die in Wasser wenig, dagegen in Alkalien und Säuren löslich sind.

Traubensaures Kupferoxydul. Kupferoxydul löst sich bei Digestion mit Traubensäure und beim Erkalten werden farblose Prismen erhalten, die an der Luft in Kupferoxydsalz übergehen.

Traubensaures Kupferoxyd $C_4H_4Cu_2O_{12}+4$ aq. Blaue Nadeln, die sich auf Zusatz von Traubensäure zu essigsaurer Kupferoxydlösung abscheiden. Weingeist scheidet aus der Lösung dieses Salzes in Natronlauge blaue Krystalle, $C_4H_4Na_2O_{12}$, $2\,CuO+8$ aq. ab, welche in heissem Wasser leicht löslich sind und beim Kochen der Lösung mit überschüssiger Natronlauge einen Niederschlag von Kupferoxydul geben.

Traubensaures Bleioxyd $C_4H_4Pb_2O_{12}$. Glänzende Nadeln oder Körner, auf Zusatz von Traubensäure zu einer heissen Bleizuckerlösung beim Erkalten sich abscheidend.

Traubensaures Silberoxyd $C_4H_4Ag_2O_{12}$. Heisse Lösungen von traubensaurem Ammoniak und Silbersalz werden vermischt; beim Erkalten krystallisiren glänzende Blättchen heraus.

Traubensaures Quecksilberoxydul ist ein am Lichte sich schwärzender Niederschlag.

Traubensaures Zinnoxydul. Farblose, leicht lösliche Säulen.

Traubensaures Antimonoxyd-Kali $C_4 H_4 (SbO_2) K O_{12} + aq$. Rhombische Säulen oder Nadeln, deren Zusammensetzung bei 260° $C_2 H_2 (SbO_2) K O_{10}$ wird.

Traubensaures Ammoniak mit arseniger Säure $C_4 H_4 (As O_2) (N H_4) O_{12} + aq$. Kleine Krystalle, deren Lösung beim Abdampfen sich grösstentheils in arsenige Säure und saures traubensaures Ammoniak zerlegt.

Traubensaures Kali mit arseniger Säure $C_4 H_4 (As O_2) K O_{12} + 3 aq$. Grosse rhombische Krystalle, die sich in 8 Thl. kaltem Wasser lösen und deren Lösung beim Abdampfen zersetzt wird.

Traubensaures Natron mit arseniger Säure $C_4 H_4 (AsO_2) NaO_{12} + 5 aq$. Grosse perlglänzende Krystalle, in Lösung weit beständiger als die beiden vorhergehenden Salze.

Löst man 1 Aeq. Borsäure und 2 Aeq. saures traubensaures Kali, so erhält man beim Verdunsten der Lösung im Wasserbade eine weisse, leicht lösliche Masse.

§. 634. Methyl-Traubensäure $C_4 H_5 (C H_3) O_{12}$. Sie wird wie die Methylweinsäure dargestellt, der sie auch in fast allen Stücken gleicht.

Das Kalisalz $C_4 H_4 (C H_3) K O_{12} + aq$. bildet Prismen.

Das Barytsalz $C_4 H_4 (C H_3) Ba O_{12} + 4 aq$. krystallisirt in Prismen, die bei 100° Dämpfe ausstossen, welche sich zu Blättchen condensiren.

Das Bleisalz wird durch Methyltraubensäure aus Bleizuckerlösung gefällt.

Das Silbersalz ist ebenfalls ein Niederschlag.

Aethyl-Traubensäure $C_4 H_5 (C_2 H_5) O_{12}$. Traubensäure wird mit absolutem Alkohol gekocht (vgl. Aethylweinsäure). — Die Aethyl-Traubensäure bildet zerfliessliche Prismen, deren Lösung ohne Einfluss auf das polarisirte Licht ist.

Die äthyltraubensauren Salze gleichen den äthylweinsauren, nur krystallisiren sie nicht so leicht und enthalten oft mehr Krystallwasser.

Das Kalisalz $C_4 H_4 (C_2 H_5) K O_{12} + 2 aq$. krystallisirt in Prismen.

Das Barytsalz $C_4 H_4 (C_2 H_5) Ba O_{12} + 2 aq$. besteht aus zu Wärzchen vereinigten Nadeln.

Das Silbersalz $C_4 H_4 (C_2 H_5) Ag O_{12}$ ist ein aus feinen weissen Nadeln bestehender Niederschlag.

§. 635. Bei mehrstündigem Erhitzen des weinsauren oder traubensauren Cinchonins auf 170° entsteht noch eine optisch unwirksame Weinsäure, die sich aber nicht wie die Traubensäure in Rechts- und Linksweinsäure spalten lässt; ihre Salze krystallisiren gut. Wird das erhitzte traubensaure oder weinsaure Cinchonin mit Wasser ausgezogen und aus der Lösung erst mit Gypslösung die Traubensäure gefällt, so setzen sich nach 24 Stunden aus der Mutterlauge Krystalle des Kalksalzes der optisch unwirksamen Weinsäure ab.

§. 636. Metaweinsäure $C_4 H_6 O_{12}$. Weinsäure wird nur so lange auf 170° — 180° erhitzt, bis sie geschmolzen ist; die Metaweinsäure, welche sich dann gebildet hat, ist eine gummige zerfliessliche Masse, die beim langsamen Erwärmen oder mit der Zeit von selbst undurchsichtig und krystallinisch wird. — Die Salze haben dieselbe Zusammensetzung wie die weinsauren und verwandeln sich auch beim Kochen ihrer Lösung in diese.

Saures metaweinsaures Ammoniak $C_4 H_5 (NH_4) O_{12}$. Es ist ein Niederschlag, der unter dem Mikroskop in zusammenhängende Nadeln erscheint; es ist weit löslicher, als das saure weinsaure Ammoniak; die Lösung des metaweinsauren Salzes fällt die Kalksalze nicht und nach Zusatz von Ammoniak nur die concentrirten Lösungen, das weinsaure Salz fällt dagegen Kalksalze sogleich.

Saures metaweinsaures Kali $C_4 H_5 K O_{12}$. Gleicht dem Ammoniaksalz im Aussehen und den Eigenschaften.

Metaweinsaurer Baryt $C_4 H_4 Ba_2 O_{12} + 2\,aq.$ ist ein aus kleinen Kugeln bestehender Niederschlag.

Metaweinsaurer Kalk $C_4 H_4 Ca_2 O_{12} + 8\,aq.$ Er ist weit löslicher als der weinsaure Kalk, und erscheint unter dem Mikroskop nicht wie dieser aus Octaëdern, sondern aus unregelmässigen und linsenförmigen Körnchen, oder aus kleinen Prismen mit unsymmetrischen Enden bestehend. Der einmal krystallisirte metaweinsaure Kalk ist sehr schwer löslich in Wasser; wird demselben etwas Salzsäure und Salpetersäure zugefügt, so löst er sich leicht.

§. 637. **Isoweinsäure** $C_4 H_6 O_{12}$. Sie bildet sich beim Schmelzen der Weinsäure zugleich mit der Metaweinsäure. Die neutralen Salze sollen dieselbe Zusammensetzung wie die sauren weinsauren besitzen; das Kalksalz ist syrupartig, nicht krystallisirbar und seine Lösung scheidet beim Kochen metaweinsauren Kalk ab, während die Flüssigkeit saure Reaction annimmt.

Isoweinsaures Ammoniak $C_4 H_5 (NH_4) O_{12}$. Zerfliessliches Salz, das bei gelindem Erhitzen sich in saures weinsaures Ammoniak verwandelt.

Isoweinsaures Kali $C_4 H_5 K O_{12}$. Lösliches Weinsäureanhydrid wird zu einer alkoholischen Kalilösung gefügt; das Salz scheidet sich als Oel ab, das nicht krystallisirbar ist und an der Luft zerfliesst. Beim Erwärmen geht es in Weinstein über.

Isoweinsaurer Kalk $C_4 H_5 Ca O_{12}$. Die mit Ammoniak gesättigte Lösung des Weinsäureanhydrids wird in essigsauren Kalk gegossen und Alkohol zugefügt; der isoweinsaure Kalk scheidet sich dann als Oel oder in Flocken ab, und ersteres wird beim Kneten unter Alkohol plötzlich fest. Er ist nicht krystallinisch, löst sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol; die Lösung ist neutral.

Isoweinsaures Kupferoxyd $C_4 H_5 Cu O_{12}$. Es wird wie das Kalksalz dargestellt und ist eine grüne durchsichtige Masse.

Isoweinsaures Bleioxyd. Weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Isoweinsaures Silberoxyd. In vielem Wasser löslicher Niederschlag.

Nitroweinsäure.

§. 638. Gepulverte Weinsäure löst sich leicht in concentrirter Salpetersäure; wird ein gleiches Vol. Schwefelsäure zugesetzt, so erstarrt das Ganze zu einer dem Stärkekleister ähnlichen Masse, die nach dem Pressen zwischen porösen Steinen weiss und verfilzt aussieht und an der Luft weisse Dämpfe ausstösst. Diese Nitroweinsäure reinigt man durch Lösen in wenig warmem Wasser und Erkälten der Lösung auf 0°; sie bildet dann lange Nadeln. — Die Säure ist wenig beständig; die mit Ammoniak gesättigte Lösung wird durch Schwefelammonium wieder in Weinsäure übergeführt; die wässrige Lösung entwickelt fortwährend Stickoxyd und Kohlensäure und verdampft man sie bei 40° oder 50°, so bleibt fast nur Oxalsäure zurück, lässt man dagegen die

Temperatur nicht über 30⁰ steigen, so entsteht eine eigenthümliche Säure, die Tartronsäure.

§. 639. Tartronsäure $C_3 H_4 O_{10}$. Sie krystallisirt in grossen Prismen, die bei 100⁰ unverändert bleiben, bei 175⁰ schmelzen, dabei Wasser und Kohlensäure entwickeln und einen Rückstand von Glycollid la n (§. 155).

Die Lösung der Tartronsäure fällt nicht Chlorbarium, Chlorcalcium, schwefelsaure Magnesia, Kupfervitriol und Eisenchlorid, dagegen werden in Blei- und Silberlösung, in salpetersaurem Quecksilberoxydul und Sublimat bald krystallinisch werdende Niederschläge hervorgebracht und ebenfalls entstehen in essigsaurem Baryt, Kalk und Kupferoxyd Fällungen.

Saures tartronsaures Ammoniak krystallisirt gut, schmilzt bei 150⁰, entwickelt dabei Kohlensäure, später kohlensaures Ammoniak und hinterlässt Glycollamid (§. 155).

Tartronsaures Silberoxyd $C_3 H_2 Ag_2 O_{10}$ ist ein Niederschlag.

Weinsäureanhydrid $C_4 H_4 O_{10}$.

§. 640. Eine unlösliche Modification des Anhydrids entsteht wenn man (15 bis 20 Grm.) gepulverte Weinsäure in einer Schale über freiem Feuer bis zum Aufblähen (in 4 bis 5 Minuten) erhitzt und dann noch im Oelbade auf 150⁰ erwärmt; man wäscht mit kaltem Wasser aus und trocknet zwischen Papier und im leeren Raume. Dieses Weinsäureanhydrid ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, geht aber in Weinsäure über, wenn man es längere Zeit mit Wasser in Berührung lässt oder damit kocht. Ammoniakgas wird unter Wärmeentwickelung absorbirt.

Die Traubensäure liefert bei gleicher Behandlung ein ähnliches Product.

Die lösliche Modification des Anhydrids wird bei raschem Erhitzen der Weinsäure über freiem Feuer erhalten; sie besteht dann aus einer schwammigen, gelblichen und zerfliesslichen Masse von saurer Reaction, die in die unlösliche Modification übergeht, wenn sie einer Temperatur von 180⁰ ausgesetzt wird. Die wässrige Lösung geht beim Kochen erst in Metaweinsäure, dann in Weinsäure über; mit Alkalien verwandelt sie sich in Isoweinsäure.

Das Weinsäureanhydrid bildet Salze von der Zusammensetzung $C_4 H_3 M O_{10}$, die beim Vermischen der wässrigen Lösung mit essigsauren Salzen erhalten werden; beim Kochen mit Wasser entstehen metaweinsaure oder weinsaure Salze und freie Metaweinsäure und Weinsäure.

Das Barytsalz $C_4 H_3 Ba O_{10}$ ist ein in Wasser unlöslicher Syrup.

Das Strontiansalz $C_4 H_3 Sr O_{10}$ gleicht dem Barytsalz.

Das Kalksalz $C_4 H_3 Ca O_{10}$ wird durch Eintropfen einer concentrirten Lösung des Anhydrids in essigsauren Kalk oder Chlorcalcium, so dass letztere

im Ueberschuss bleiben, syrupartig gefällt; dieses Salz ist unlöslich in Wasser und Alkohol und wird in Berührung mit letzterem fest.

Das Bleisalz $C_4 H_3 Pb O_{10}$ wird auf gleiche Weise mit essigsaurem Bleioxyd dargestellt; es ist in Wasser und Alkohol unlöslich, verwandelt sich aber beim Auswaschen in metaweinsaures oder weinsaures Salz. — Beim Erhitzen des trocknen Weinsäureanhydrids mit überschüssigem Bleioxyd auf 150° scheint eine Verbindung $C_4 H_2 Pb_2 O_{10}$ zu entstehen.

Tartramid $C_4 H_8 N_2 O_8$.

§. 641. Es wird aus dem Aether der Rechts- oder Linksweinsäure durch längere Einwirkung des Ammoniaks in schönen Krystallen erhalten, die mit hemiedrischen Flächen aus der mit etwas Ammoniak versetzten wässrigen Lösung anschiessen. Mit dem Amid der Aepfelsäure verbindet sich das Tartramid; aus dem Rechts- und Linkstartramid erhält man gleich zusammengesetzte Verbindungen, aber die mit dem Linkstartramid dargestellte ist leichter löslich.

Aus dem Traubensäureäther erhält man auf demselben Wege das Amid, das bald mit bald ohne Krystallwasser anschiesst; die wasserfreien Krystalle haben zwar dieselbe Zusammensetzung, wie das Tartramid, besitzen aber andere Krystallform und andre Löslichkeit.

§. 642. Tartraminsäure $C_4 H_7 N O_{10}$. Ammoniakgas wird über Weinsäureanhydrid geleitet, das mit Alkohol befeuchtet ist. Es entstehen zwei Flüssigkeiten, von welchen die untere tartraminsaures Ammoniak enthält. — Die Säure aus dem Kalksalz abgeschieden schiesst in schönen rhombischen Krystallen mit hemiedrischen Flächen an.

Tartraminsaures Ammoniak. In Wasser ist es in allen Verhältnissen löslich, Alkohol scheidet es aus dieser Lösung als Flüssigkeit ab, die in der Wärme Wasser verliert und krystallinisch wird.

Tartraminsaurer Kalk. Wird voriges Salz mit Chlorcalcium und Alkohol vermischt, so schlägt sich diese Verbindung nieder, deren wässrige Lösung beim Kochen in Ammoniak, Weingeist und sauren weinsauren Kalk zerlegt wird.

Tartraminsaurer Aethyläther (Tartramethan) entsteht bei Einwirkung des weingeistigen Ammoniaks auf Weinsäure-Aethyläther. Mit Alkalien vorsichtig zersetzt liefert er Tartraminsäure, mit Ammoniak Tartramid.

Brenztraubensäure $C_3 H_4 O_6$.

§. 643. Sie entsteht bei trockner Destillation der Weinsäure oder Traubensäure.

In einer geräumigen Retorte wird Weinsäure erhitzt, bis bei 220° Nichts mehr übergeht; um das Uebersteigen der Masse zu verhüten, muss sie häufig mittelst eines im Tubulus der Retorte befestigten Glasstabes umgerührt werden. Während der Operation entwickeln sich Kohlenoxyd und Kohlensäure und es geht ein stark saures, schwach gelb gefärbtes Destillat über, welches Aldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Brenzweinsäure, Brenztraubensäure, Furfurol und empyreumatische Oele enthält. Um daraus reine Brenztraubensäure zu gewinnen, wird das zwischen 165° und 170° Siedende durch Destillationen mit eingesenktem Thermometer abgeschieden und einige Tage unter der Luftpumpe über Kali und

Schwefelsäure stehen gelassen, bis etwa 1/4 der Flüssigkeit verdunstet ist; der Rückstand ist reine Brenztraubensäure. — Aus den Salzen lässt sich nicht wieder unveränderte Brenztraubensäure abscheiden.

Sie ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit, von nicht starkem der Essigsäure ähnlichem Geruch; sie siedet bei etwa 165°, wird aber bei jeder Destillation etwas zersetzt unter Entweichung von Kohlensäure und Hinterlassung eines gefärbten, syrupartigen Rückstandes; einige Tropfen verdampfen dagegen in gelinder Wärme ohne Rückstand; beim Erhitzen über 200° entweichen Kohlensäure und Brenzweinsäure und der Rückstand färbt sich immer mehr. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie in jedem Verhältniss löslich; die Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren. Von Salpetersäure wird sie in der Wärme in Oxalsäure übergeführt, Salzsäure ist ohne Wirkung, von concentrirter Schwefelsäure wird sie beim Erwärmen zerlegt.

Die Brenztraubensäure treibt die Essigsäure aus ihren Salzen. Die brenztraubensauren Salze können krystallisirt erhalten werden, wenn man die Lösungen ohne Anwendung von Wärme verdunsten lässt; werden die Lösungen gekocht, so erhält man gelbe, amorphe Salze.

Brenztraubensaures Ammoniak. Gelbe, zerfliessliche Masse.

Brenztraubensaures Kali. Kleine zerfliessliche Blättchen.

Brenztraubensaures Natron. Grosse Prismen, in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich. Wird dieses Salz mit Brenztraubensäure zusammengerieben, und der Ueberschuss der letzteren mit Weingeist fortgenommen, so bleibt ein saures Salz als weisses Pulver.

Brenztraubensaurer Baryt. Grosse, an der Luft unveränderliche Schuppen, die 1 Aeq. Krystallwasser enthalten.

Brenztraubensaurer Strontian. Feine, flimmernde Schuppen, die 2 Aeq. Krystallwasser enthalten.

Brenztraubensaurer Kalk. Krystallkörner.

Brenztraubensaure Magnesia. Schwierig in Krystallkörnern zu erhalten.

Brenztraubensaures Zinkoxyd. Beim Lösen von kohlensaurem Zinkoxyd in verdünnter Brenzweinsäure setzt es sich als schwer lösliches Pulver ab, das 3 Aeq. Krystallwasser enthält.

Brenztraubensaures Manganoxydul. Milchweisse, aus feinen Schuppen bestehende Masse.

Brenztraubensaures Eisenoxydul. In eine kalte Lösung des Natronsalzes legt man einen Eisenvitriolkrystall; sie färbt sich sogleich dunkelroth und setzt fleischrothe Krystalle des Eisenoxydulsalzes ab, die in trocknem Zustande luftbeständig und in Wasser wenig löslich sind. — Aus der Lösung fallt an der Luft ein basisches Eisenoxydsalz, das in Ammoniak mit dunkelrother Farbe löslich ist.

Brenztraubensaures Nickeloxyd. Aepfelgrünes, in Wasser wenig lösliches Pulver.

Brenztraubensaures Kobaltoxyd. Rosenrothes, körniges Pulver, das in Wasser wenig löslich ist.

Brenztraubensaures Kupferoxyd $C_3 H_3 Cu O_6 + aq$. Die Säure löst kohlensaures Kupferoxyd und setzt dieses Salz als grünes Pulver ab, das nach dem Trocknen hellblau wird und sich wenig in Wasser löst.

Brenztraubensaures Bleioxyd $C_3 H_3 Pb O_6$. Bleizuckerlösung wird

mit wässriger Brenztraubensäure vermischt; nach einigen Stunden setzt sich das Salz als körniges, in Wasser wenig lösliches Pulver ab. Bei Behandlung mit Ammoniak geht es in ein basisches Salz über.

Brenztraubensaures Silberoxyd $C_3 H_3 Ag O_6$. Die Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und brenztraubensaurem Natron setzen nach dem Vermischen Blätter ab, die aus heissem Wasser unter Abhaltung des Lichts umkrystallisirt werden; in kaltem Wasser sind sie wenig löslich.

Brenztraubensaures Quecksilberoxydul. Das Natronsalz giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul vermischt ein weisses Magma.

Brenztraubensaures Quecksilberoxyd. Man sättigt die freie Säure mit Quecksilberoxyd und lässt freiwillig verdunsten; es scheidet sich das Salz als weisse Rinde ab.

Citronensäuregruppe.

§. 644. Das Radical (Citryl) dieser Gruppe $C_6 H_5 O_8$ ist dreibasisch; durch Verlust von 2 Aeq. Wasser geht es in das ebenfalls dreibasische Radical $C_6 H_3 O_6$ der Aconitsäure über. Diese Säure verwandelt sich durch Verlust von 1 Aeq. Kohlensäure in die isomerischen zweibasischen Säuren Itaconsäure und Citraconsäure, welche das Radical $C_5 H_4 O_4$ enthalten. — Die Ableitung der wichtigsten Glieder dieser Gruppe von den Typen zeigt folgendes Schema:

$$\left.\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6 ; \quad \left.\begin{matrix} C_6 H_5 O_8 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6 ; \quad \left.\begin{matrix} C_6 H_5 O_8 \\ H_2 (C H_3) \end{matrix}\right\} O_6 ; \quad \left.\begin{matrix} C_6 H_5 O_8 \\ H_2 (C H_3)_2 \end{matrix}\right\} O_6 ; \quad \left.\begin{matrix} C_6 H_5 O_8 \\ (C H_3)_3 \end{matrix}\right\} O_6 .$$

Typus — Citronensäure — Methylcitronensäure — Bimethylcitronensäure — Citronensäure-Methyläther

$$N_3 \left\{\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right. ; \quad N_3 \left\{\begin{matrix} C_6 H_5 O_8 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right. .$$

Typus — Citramid.

$$\left.\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6 ; \quad \left.\begin{matrix} C_6 H_3 O_6 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6 ; \quad \left.\begin{matrix} C_6 H_3 O_6 \\ (C_2 H_5)_3 \end{matrix}\right\} O_6 .$$

Typus — Aconitsäure — Aconitsäure-Aethyläther.

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 ; \quad \left.\begin{matrix} C_5 H_4 O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 ; \quad C_5 H_4 O_4 , O_2 . \quad — \quad \left.\begin{matrix} H_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} ; \quad \left.\begin{matrix} C_5 H_4 O_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$$

Typus — Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Lipinsäure — Citraconsäure-anhydrid — Typus — Citraconchlorür

$$\left.\begin{matrix} NH_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 ; \quad \left.\begin{matrix} NH_2 (C_5 H_4 O_4) \\ H \end{matrix}\right\} O_2 . \quad — \quad N \left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right. ; \quad N \left\{\begin{matrix} C_5 H_4 O_4 . \\ H \end{matrix}\right.$$

Typus — Itaconaminsäure, Citraconaminsäure. — Typus — Citraconimid.

Citronensäure $C_6 H_8 O_{14} + 2$ aq.

§. 645. Im freien Zustande oder gebunden an Kali oder Kalk findet man sie in vielen Pflanzen: den Citronen, Stachelbeeren, Johannisbeeren, Vogelbeeren u. s. w. Häufig kommen zugleich mit Citronensäure Aepfelsäure und Weinsäure vor.

Man sättigt kochenden Citronensaft mit Kreide, wäscht den gefällten citronensauren Kalk mit heissem Wasser aus und zerlegt ihn mit der passenden Menge verdünnter Schwefelsäure; das Filtrat vom Gyps wird zur Krystallisation verdunstet.

Bei freiwilliger Verdunstung der kalt gesättigten Lösung krystallisirt die Citronensäure in grossen rhombischen Krystallen mit 2 Aeq. Krystallwasser, welches sie bei 100⁰ verlieren. Verdampft man eine Lösung in der Siedhitze, bis sich eine Krystallhaut zeigt, so sollen sich beim Erkalten andere Krystalle mit nur 1 Aeq. Wasser absetzen. Ein Theil der Säure löst sich in 3 Thln. kaltem und $\frac{1}{2}$ Theil heissem Wasser, auch in Alkohol und Aether ist sie löslich. Die wässrige Lösung schimmelt beim Aufbewahren und enthält dann Essigsäure.

Beim Erhitzen in einer Retorte schmilzt sie — oft schon unter 100⁰ — in ihrem Krystallwasser, welches entweicht; bei 175⁰ entwickeln sich Aceton und Kohlenoxyd und der Retorteninhalt besteht dann aus Aconitsäure; bei stärkerem Erhitzen tritt Kohlensäure auf und es zeigen sich ölige Streifen im Retortenhalse, die zum Theil in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse von Itaconsäure erstarren, zum Theil ölig bleiben und aus Citronensäureanhydrid bestehen. Folgende Formeln geben ein Bild dieser Zersetzungen:

$$\underset{\text{Citronensäure}}{C_6 H_8 O_{14}} - 2HO = \underset{\text{Aconitsäure}}{C_6 H_6 O_{12}}$$

$$\underset{\text{Aconitsäure}}{C_6 H_6 O_{12}} - CO_4 = \underset{\text{Itaconsäure}}{C_5 H_6 O_8}$$

$$C_5 H_6 O_8 - 2HO = \underset{\text{Citraconsäureanhydrid.}}{C_5 H_4 O_6}$$

Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aceton sind wahrscheinlich Producte einer secundären Zersetzung,

$$\underset{\text{Aconitsäure}}{C_6 H_6 O_{12}} = 2CO_4 + CO_2 + \underset{\text{Aceton.}}{C_3 H_6 O_2}.$$

Die mit Bimstein gemengte Citronensäure entwickelt schon bei 155⁰ reine Kohlensäure.

Mit Kalihydrat geschmolzen wird sie in Oxalsäure und Essigsäure verwandelt,

$$\underset{\text{Citronensäure}}{C_6 H_8 O_{14}} + 2HO = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2 H_2 O_8} + \underset{\text{Essigsäure.}}{2 C_2 H_4 O_4}$$

Mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt die Citronensäure schon in gelinder Wärme Kohlenoxyd, bei höherer Temperatur treten noch Kohlensäure und — durch den Geruch wahrnehmbares — Aceton auf; die im Wasserbade erwärmte Masse soll eine eigenthümliche — soge-

nannte gepaarte — Säure enthalten. — Mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erwärmt liefert sie Ameisensäure und Kohlensäure. — Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure, Essigsäure und Kohlensäure.

Leitet man Chlorgas im Sonnenlicht in eine Citronensäurelösung, so wird ohne Kohlensäureentwickelung öliges sechsfach gechlortes Aceton, das bei 200° siedet, entwickelt (§. 237.)

Die Citronensäure findet in der Färberei und zur Bereitung der Limonaden Anwendung.

Die mit überschüssigem Kalkwasser versetzte Citronensäurelösung giebt nicht in der Kälte, wohl aber beim Kochen einen Niederschlag von citronensaurem Kalk.

Die Citronensäure ist dreibasisch und bildet deshalb 3 Reihen von Salzen. Die löslichen werden durch Kalkwasser ebenfalls nicht in der Kälte, sondern nur in der Siedhitze gefällt.

Citronensaures Ammoniak. Das neutrale Salz krystallisirt nicht; beim Verdunsten der mit Ammoniak gesättigten Lösung der Citronensäure schiessen zerfliessliche, rhombische Säulen des sauren Salzes $Ꞓ_6 H_6 (NH_4)_2 O_{14}$ an. Wird 1 Thl. Citronensäure mit Ammoniak neutralisirt, und fügt man 2 gleiche Theile Citronensäure hinzu, so erhält man beim Verdunsten kleine Prismen des zweifachsauren Salzes $Ꞓ_6 H_7 (NH_4) O_{14}$.

Citronensaures Kali, neutrales $Ꞓ_6 H_5 K_3 O_{14} + 2 aq.$ Sternförmig vereinigte Nadeln, die an der Luft zerfliessen. Saures $Ꞓ_6 H_6 K_2 O_{14}$. Krystallisirt in Prismen. Zweifach saures $Ꞓ_6 H_7 KO_{14} + 4$ aq. Grosse luftbeständige Säulen, die bei 100° in ihrem Krystallwasser schmelzen.

Citronensaures Natron, neutrales $Ꞓ_6 H_5 Na_3 O_{14} + 11 aq.$ Grosse rhombische, verwitternde Säulen, die beim freiwilligen Verdunsten der Lösung sich bilden; wird diese in der Wärme verdunstet, so schiessen Krystalle mit 4 Aeq. aq. an. Saures $Ꞓ_6 H_6 Na_2 O_{14} + 2 aq.$ Sternförmig vereinigte Nadeln. Zweifach saures $Ꞓ_6 H_7 Na O_{14} + 2 aq.$ Sternförmig vereinigte Nadeln. — Eine Verbindung der neutralen Kali- und Natronsalze $Ꞓ_6 H_5 Na_3 O_{14}, Ꞓ_6 H_5 K_3 O_{14} + 11$ aq. setzt sich in seideglänzenden Nadeln beim Verdunsten der gemischten Lösungen ab.

Wird in die Lösung des citronensauren Natrons Chlor geleitet, so entwickelt sich Kohlensäure und es scheiden sich saures citronensaures Natron und ein Oel ab. Letzteres liefert bei der Destillation erst Chloroform, dann zwischen 188° und 190° ein stark zu Thränen reizendes Oel ($Ꞓ_5 Ꞓl_8 O_4$), das mit weingeistigem Kali in Chlorkalium und ein Kalisalz ($Ꞓ_4 Ꞓl_4 K_2 O_8$) zerfällt und endlich bis 200° noch einen andern öligen Körper.

Brom bewirkt in der Lösung des citronensauren Kalis oder Natrons ein lebhaftes Aufbrausen von Kohlensäure und es wird ein aus Bromoform, Bromoxaform und einer dritten nicht näher untersuchten Verbindung bestehendes Oel gefällt.

Das Bromoxaform $Ꞓ_3 H Br_5 O_6$ ist unlöslich in Wasser, setzt sich aus heisser weingeistiger Lösung in Nadeln, bei freiwilligem Verdunsten derselben in Tafeln ab, die zwischen 74° und 75° schmelzen, nicht unzersetzt destillirbar sind und mit heisser Kalilauge in Bromkalium, oxalsaures Kali und Bromoform zerfallen.

$$\underset{\text{Bromoxaform.}}{Ꞓ_3 H Br_5 O_6} + 4 HO = 2 HBr + \underset{\text{Oxalsäure}}{Ꞓ_2 H_2 O_8} + \underset{\text{Bromoform.}}{ꞒH Br_3}$$

Citronensaurer Baryt, Neutraler $Ꞓ_6 H_5 Ba_3 O_{14} + 7 aq.$ Gelatinöse Masse, beim Vermischen der Lösungen von citronensaurem Natron und Chlorbarium sich absetzend; in kaltem Wasser ist sie löslicher als in heissem. Saurer. Er ist nur in Verbindung mit dem neutralen bekannt; letzterer wird

mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Citronensäure digerirt, es setzt sich dann beim Verdunsten der Flüssigkeit ein krystallinisches Pulver $C_6 H_5 Ba_3 O_{14}, C_6 H_6 Ba_2 O_{14} + 7$ aq. ab. Zweifach saurer. Gummige Masse, in welcher sich einige Krystallpunkte zeigen.

Citronensaurer Strontian. Neutraler $C_6 H_5 Sr_3 O_{14} + 5$ aq. Voluminöser, nicht krystallinischer Niederschlag, den Citronensäure oder citronensaure Alkalien in einer Lösung von essigsaurem Strontian hervorbringen. Zweifach saurer $C_6 H_6 Sr_2 O_{14} + 2$ aq. Die neutrale Verbindung wird mit Citronensäure digerirt, die Lösung liefert beim Verdunsten Krystallrinden.

Citronensaurer Kalk. Neutraler $C_6 H_5 Ca_3 O_{14} + 4$ aq. Chlorcalciumlösung wird mit einer Lösung von citronensaurem Natron vermischt; das Kalksalz scheidet sich plötzlich als weisse, beim Erhitzen krystallinisch werdende Masse ab, die in kaltem Wasser löslicher als in heissem ist. Citronensäure mit Kalkwasser gekocht scheidet dieselbe Verbindung ab. Der unreine citronensaure Kalk geht durch Gährung unter Kohlensäure- und Wasserstoffentwickelung in das Kalksalz einer flüchtigen Säure (wahrscheinlich Butteressigsäure §. 388) über. Saurer $C_6 H_6 Ca_2 O_{14} + 2$ aq. Die Lösung des neutralen Salzes in Citronensäure liefert beim Verdunsten Blättchen.

Citronensaure Magnesia $C_6 H_5 Mg_3 O_{14} + 14$ aq. Die Lösung der kohlensauren Magnesia in Citronensäure erstarrt nach dem Abdampfen zu einem dicken Brei und lässt auch auf Zusatz von Weingeist das Salz fallen.

Citronensaures Zinkoxyd. Neutrales $C_6 H_5 Zn_3 O_{14}$ 2 + aq. Beim Kochen der Lösung des Zinkoxyds in Citronensäure fällt es als Krystallpulver. Die Lösung mit etwas Citronensäure versetzt und verdunstet liefert krystallinische Krusten von $C_6 H_5 Zn_3 O_{14} + C_6 H_6 Zn_2 O_{14} + 2$ aq.

Citronensaures Nickeloxyd $C_6 H_5 Ni_3 O_{14} + 14$ aq. Die Lösung des Oxyds in Citronensäure erstarrt beim Abdampfen zu einem grünen Brei.

Citronensaures Kobaltoxyd $C_6 H_5 Co_3 O_{14} + 14$ aq. Es scheidet sich als rosenrother Brei ab.

Citronensaures Manganoxydul $C_6 H_6 Mn_2 O_{14} + 2$ aq. Weisses, krystallinisches Pulver, bei Digestion des kohlensauren Manganoxyduls mit Citronensäure entstehend.

Citronensaures Eisenoxydul. Weisse Flocken, die Alkohol aus einer Lösung des Eisens in Citronensäure fällt. — Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich mit braunrother Farbe in Citronensäure und diese Lösung wird durch Alkohol gefällt.

Citronensaures Kadmiumoxyd ist ein in Wasser wenig lösliches krystallinisches Pulver.

Citronensaures Kupferoxyd. Eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd setzt beim Verdunsten mit Citronensäure ein grünes, aus mikroscopischen Rhomboëdern bestehendes Pulver, $C_6 H_5 Cu_3 O_{14}, Cu H O_2 + 2$ aq. ab, das sich in Ammoniak mit blauer Farbe löst.

Citronensaures Bleioxyd. Neutrales $C_6 H_5 Pb_3 O_{14}$. Eine alkoholische Bleizuckerlösung fällt man mit einer alkoholischen Citronensäurelösung; aus heissen Lösungen setzt sich ein körniger Niederschlag ab. Bei der Digestion mit Ammoniak geht er in basische Salze über: $C_6 H_5 Pb_3 O_{14}, Pb H O_2$ oder $C_6 H_5 Pb_3 O_{14}, 2 Pb O + 3$ aq. Saures $C_6 H_6 Pb_2 O_{14} + 2$ aq. Eine Bleizuckerlösung wird in kochende verdünnte Lösung der Citronensäure gebracht, so lange sich der entstehende Niederschlag wieder löst; beim Verdunsten schiessen kleine, leicht lösliche Prismen an.

Citronensaures Silberoxyd $C_6 H_5 Ag_3 O_{14}$. Weisser, schwerer Niederschlag. Mit Wasserstoff bei 100° behandelt, bildet sich eine braune, aus Citronensäure und citronensaurem Silberoxydul bestehende Masse.

Citronensaures Quecksilberoxydul. Weisses krystallinisches Pulver. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd löst sich in heisser Citronensäure und beim Erkalten fällt ein weisses Pulver.

§. 646. Citronensäure-Methyläther $C_6 H_5 (C H_3)_3 O_{14}$. Salzsäuregas wird durch die Lösung der Citronensäure in Holzgeist geleitet und dann erwärmt; bei 90° geht ein Liquidum über, das nach 24 Stunden Krystalle des Methyläthers absetzt. — Zugleich mit dem neutralen Methyläther bilden sich bei dieser Operation die Methyl-Citronensäure und Bimethyl-Citronensäure, die in Wasser lösliche Kalksalze bilden.

Citronensäure-Aethyläther $C_6 H_5 (C_2 H_5)_3 O_{14}$. Durch die weingeistige Lösung der Citronensäure wird Salzsäuregas geleitet, dann mit Soda neutralisirt und mit Aether geschüttelt, welcher den Citronensäure-Aethyläther aufnimmt und beim Verdunsten als gelbliche ölige, nach Olivenöl riechende Flüssigkeit zurücklässt; er färbt sich bei 270° und siedet bei 280° unter Zersetzung; in Alkohol und Aether ist er leicht, in Wasser etwas löslich; bei Behandlung der weingeistigen Lösung mit Ammoniak entstehen Citramid und andere Producte.

Amyl-Citronensäure $C_6 H_7 (C_5 H_{11}) O_{14}$. Citronensäure wird mit Amylalkohol bei etwa 120° digerirt; beim Erkalten scheiden sich weiche Warzen der Verbindung ab, die in Alkohol, Aether und Wasser in jedem Verhältniss löslich sind, in gelinder Wärme schmelzen und bei stärkerem Erhitzen sich zersetzen.

Amylcitronensaures Ammoniak $C_6 H_5 (N H_4)_2 (C_5 H_{11}) O_{14}$. Lange spiessige Nadeln.

Amylcitronensaures Kali $C_6 H_6 K (C_5 H_{11}) O_{14}$. Diamantglänzende büschelförmig vereinigte Nadeln, beim Vermischen der syrupdicken wässrigen Lösung mit Alkohol sich ausscheidend.

Amylcitronensaures Natron $C_6 H_6 Na (C_5 H_{11}) O_{14}$. Zu sternförmigen Gruppen vereinigte Nadeln.

Amylcitronensaurer Kalk $C_6 H_6 Ca (C_5 H_{11}) O_{14}$. Die heiss gesättigte wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer blättrigen Krystallmasse; die wässrige Lösung giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen voluminösen Niederschlag.

Aethyl-Amyl-Citronensäure $C_6 H_6 (C_2 H_5) (C_5 H_{11}) O_{14}$. Durch die Lösung der Amyl-Citronensäure in absolutem Alkohol wird Salzsäuregas geleitet, zum Syrup verdunstet, mit Sodalösung gewaschen und in Aether gelöst, der die Säure als dicke, etwas sauer reagirende Masse beim Verdunsten zurücklässt.

Citramid $C_6 H_{11} N_3 O_8$.

§. 647. In Wasser wenig lösliche Krystalle, welche bei Einwirkung des weingeistigen Ammoniaks auf Citronensäureäther sich bilden.

Aconitsäure (Equisetsäure) $C_6 H_6 O_{12}$.

§. 648. Das Kalksalz dieser Säure findet sich in Aconitum Napellus, ferner kommt die Säure in Delphinium consolida und in mehreren

Aus dem concentrirten Aconitsaft setzt sich das Kalksalz ab, welches in verdünnter Salpetersäure gelöst und darauf mit Bleizucker aconitsaures Bleioxyd gefällt wird; den Niederschlag zersetzt man mit Schwefelwasserstoff, verdunstet das Filtrat, zieht mit Aether aus und verdampft die ätherische Lösung, welche die Aconitsäure zurücklässt. — Citronensäure wird erhitzt, bis sich im Retortenhalse ölige Streifen zeigen, der Rückstand in dem doppelten Gewicht absolutem Weingeist gelöst, durch Einleiten von Salzsäuregas in Aconitsäureäther verwandelt und der mit Wasser gefällte Aether mit Kalilauge zersetzt; aus dem Kalisalz stellt man wieder das Bleisalz dar und zerlegt dieses mit Schwefelwasserstoff.

Die Aconitsäure bleibt beim Verdunsten der Lösung als warzige Kruste zurück, die sehr löslich in Wasser, Weingeist und Aether ist, sich bei 130⁰ bräunt, bei 140⁰ flüssig wird und bei 160⁰ in Kohlensäure und Itaconsäure übergeht. (§. 650.)

Aconitsaurer Kalk geht bei der Gährung in bernsteinsauren Kalk über.

Die Aconitsäure ist dreibasisch; die löslichen Salze geben mit Bleizucker und Silberlösung flockige, nicht krystallinisch werdende Niederschläge.

Aconitsaures Ammoniak. Das neutrale Salz ist leicht löslich und krystallisirt nicht. Das saure besteht wahrscheinlich aus krystallinischen Krusten. Das zweifach saure $C_6 H_5 (NH_4) O_{12}$ schiesst in halbkugelförmig vereinigten Blättchen an.

Aconitsaures Kali. Das neutrale Salz ist eine gummige, hygroscopische Masse. Das saure bildet an der Luft unveränderliche Blättchen, die durch Wasser in das neutrale und zweifach saure Salz zerlegt werden. Das zweifach saure $C_6 H_5 K O_{12}$ schiesst in kleinen Blättchen an oder setzt sich als krystallinisches Pulver ab; es löst sich in 11 Thl. kaltem Wasser.

Aconitsaures Natron. Neutrales hygroscopische, nicht krystallisirende Masse. Saures krystallinisches Pulver oder Blättchen, die auf Zusatz von Weingeist zur wässrigen Lösung sich abscheiden.

Aconitsaurer Baryt. Weisser, gelatinöser Niederschlag, den Barytwasser in Aconitsäurelösung hervorbringt; nach dem Trocknen soll er aus kleinen Blättchen bestehen.

Aconitsaurer Kalk. $C_6 H_3 Ca_3 O_{12} + 6$ aq. Feine Krystalle, die sich in 100 Thl. kaltem Wasser lösen.

Aconitsaure Magnesia ist leicht löslich und findet sich in den Equisetarten.

Aconitsaures Eisenoxyd wird durch aconitsaures Ammoniak aus Eisenchloridlösung gefällt.

Aconitsaures Manganoxydul $C_6 H_3 Mn_3 O_{12} + 12$ aq. Kleine rothe Octaëder, in kaltem Wasser wenig löslich.

Aconitsaures Kupferoxyd. Bläuliche Masse.

Aconitsaures Bleioxyd $C_6 H_3 Pb_3 O_{12} + 3$ aq. Weisser, nicht krystallinischer Niederschlag.

Aconitsaures Silberoxyd, $C_6 H_3 Ag_3 O_{12}$. Weisser, käsiger Niederschlag, der sich bei 148⁰ mit schwacher Explosion zersetzt.

Aconitsaures Quecksilberoxydul. Weisser Niederschlag.

Quecksilberoxyd verwandelt sich in gelinder Wärme bei Digestion mit Aconitsäurelösung in ein weisses unlösliches Pulver.

§. 649. Aconitsäure-Aethyläther $C_6 H_3 (C_2 H_5)_3 O_{12}$. Es entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Aconitsäure und wird durch Wasser gefällt; auch bei Destillation der Citronensäure mit Weingeist und Schwefelsäure wird er gebildet. — Farbloses, aromatisch riechendes Liquidum, bei 236° unter theilweiser Zersetzung siedend.

Itaconsäure $C_5 H_6 O_8$.

§. 650. In einer Retorte wird Citronensäure so lange erhitzt, bis gelbe Dämpfe auftreten. (§. 645.) Das ölige Destillat erstarrt beim Erkalten; man presst die Krystalle zwischen Papier und reinigt sie durch Krystallisation aus Wasser.

Geruchlose, octaëdrische Krystalle, die sich in 17 Thl. Wasser von 10°, viel leichter in heissem Wasser, in 4 Thl. kaltem Alkohol und in Aether lösen; bei trockener Destillation verwandelt sich die Itaconsäure in Citraconsäureanhydrid.

Die Itaconsäure ist zweibasisch. Die Lösungen der Alkalisalze fällen Blei-, Silber- und Quecksilberlösungen.

Itaconsaures Ammoniak. Das neutrale Salz krystallisirt nicht und verliert beim Verdunsten der Lösung Ammoniak.

Saures $C_5 H_5 (N H_4) O_8$. Bei 20° setzt es sich in wasserfreien Krystallen, unter dieser Temperatur mit 2 Aeq. aq. aus der Lösung ab; letztere verlieren an der Luft das Krystallwasser. Bis 170° erhitzt lässt das itaconsaure Ammoniak eine braune Masse, die mit Ammoniak ein leicht lösliches Salz bildet; vielleicht ist sie die Itaconaminsäure $C_5 H_7 N O_6$.

Itaconsaures Kali. Das neutrale Salz ist hygroscopisch und amorph. Das saure $C_5 H_5 K O_8$ besteht aus glänzenden Blättchen.

Itaconsaures Natron. Das neutrale Salz ist zerfliesslich, das saure schiesst in faserigen Krystallen an.

Itaconsaurer Baryt. Neutraler $C_5 H_4 Ba_2 O_8 + 2$ aq. Lange, sternförmig vereinigte Nadeln. Saurer $C_5 H_5 Ba O_8 +$ aq. Undeutliche Krystalle.

Itaconsaurer Strontian. Neutraler $C_5 H_4 Sr_2 O_8 + 2$ aq. Feine Nadeln. Saurer. Luftbeständige Blättchen.

Itaconsaurer Kalk $C_5 H_4 Ca_2 O_8 + 2$ aq. Neutraler. Ineinander gewachsene Nadeln, die sich in 45 Thl. Wasser lösen. Saurer $C_5 H_5 Ca O_8 +$ aq. Luftbeständige kleine Blätter.

Itaconsaure Magnesia. Das neutrale Salz krystallisirt nicht, das saure schiesst in glänzenden Blättern an.

Itaconsaures Manganoxydul. Rothe, leicht lösliche Krystallrinden.

Itaconsaures Nickeloxyd. Blaugrünes, wenig lösliches Pulver.

Itaconsaures Kupferoxyd. Feine grünblaue, wenig lösliche Nadeln.

Itaconsaures Bleioxyd $C_5 H_4 Pb_2 O_8 + 2$aq. Weisser, pulveriger Niederschlag.

Itaconsaures Silberoxyd $C_5 H_4 Ag_2 O_8$. Krystallinischer Niederschlag.

Itaconsaures Quecksilberoxyd. Weisser Niederschlag.

§. 651. Itaconsäure-Aethyläther $C_5H_4(C_2H_5)_2O_8$. Itaconsäure wird mit Salzsäure und Weingeist destillirt und aus dem Rückstande der Aether durch Wasser als farbloses, schwach aromatisch riechendes Oel gefällt, das bei 225° unter Zersetzung anfängt zu sieden; in Alkohol und Aether ist es löslich.

Citraconsäure $C_5H_6O_8$.

§. 652. Das bei der Destillation der Citronensäure auftretende ölige Product, welches nicht erstarrt, besteht zum grössten Theil aus Citraconsäureanhydrid; man unterwirft es einer neuen Destillation und lässt es an der Luft stehen, worauf es bald durch Wasseraufnahme zu einer Krystallmasse von Citraconsäure erstarrt. — Auch bei trockner Destillation der Milchsäure entsteht Citraconsäure. (§. 231.)

Vierseitige Säulen, die an der Luft zerfliessen und sich in Alkohol und Aether leicht lösen; bei 80° schmelzen sie und sollen in Itaconsäure übergehen, wenn man sie lange auf 100° erhält; bei der Destillation zerlegen sie sich in Wasser und Citraconsäureanhydrid. Die Citraconsäure verwandelt sich beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure in die isomerische Mesaconsäure; von concentrirter Salpetersäure wird sie mit Heftigkeit unter Bildung verschiedener Producte angegriffen; mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, entwickelt sich Kohlenoxyd.

Die Citraconsäure ist zweibasisch.

Citraconsaures Ammoniak $C_5H_5(NH_4)O_8$. Kleine glänzende Blättchen.

Citraconsaures Kali. Neutrales $C_5H_4K_2O_8$. Leicht lösliche, pulverige Masse. Das saure Salz krystallisirt in glänzenden Blättchen.

Citraconsaures Natron. Sowohl das neutrale als auch das saure Salz krystallisiren nicht.

Citraconsaurer Baryt. Neutraler $C_5H_4Ba_2O_8$. Krystallinisches Pulver, das sich in kochendem Wasser leicht, in kaltem wenig löst. Saurer. Aus seidenglänzenden Nadeln bestehende grosse Warzen.

Citraconsaurer Strontian. Das neutrale Salz krystallisirt nur undeutlich. Das saure $C_5H_5SrO_8 + 3aq.$ bildet grosse glänzende Krystalle.

Citraconsaurer Kalk. Neutraler. Amorphe, leicht lösliche Masse. Saurer $C_5H_5CaO_8 + 3aq.$ Kleine Krystalle.

Citraconsaure Magnesia. Durchscheinende, leicht lösliche Masse.

Citraconsaures Manganoxydul ist undurchsichtig und zähe; das neutrale Nickelsalz ist eine grüne gummige Masse, das saure besteht aus grünen krystallinischen Krusten; das neutrale Kobaltsalz bildet rothe krystallinische Körner; Eisenoxydhydrat löst sich nur langsam in Citraconsäure.

Citraconsaures Bleioxyd. Neutrales $C_5H_4Pb_2O_8 + 2aq.$ und 4aq. Citraconsaures Ammoniak fällt Bleizuckerlösung; der Niederschlag verwandelt sich beim Kochen mit der Flüssigkeit in ein krystallinisches Pulver, welches das wasserfreie Bleisalz ist; aus der heiss filtrirten Flüssigkeit setzt sich ein voluminöses nicht krystallinisches Pulver beim Erkalten ab, welches das Bleisalz mit 2aq. ist; wird der durch Bleizucker entstandene Niederschlag getrocknet, ohne ihn vorher zu kochen, so liefert er eine gelbliche, durchsichtige

Masse die 4 aq. enthält. [Basisches Bleisalz $C_5 H_4 Pb_2 O_8$, 2 PbO wird durch Fällung eines citraconsauren Alkalis mit basisch essigsaurem Bleioxyd dargestellt und ist ein krystallinisches Pulver. Saures $C_5 H_5 Pb O_8$. Aus der Lösung des neutralen Salzes in Citraconsäure setzen sich kleine gelbliche Krystalle ab.

Citraconsaures Silberoxyd. Neutrales $C_5 H_4 Ag_2 O_8$. Der Niederschlag, welchen Silberlösung in citraconsaurem Ammoniak hervorbringt, löst sich in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in langen Nadeln ab; wird die davon abgegossene Flüssigkeit verdunstet, so krystallisiren kleine Prismen, die 2 Aeq. Krystallwasser enthalten. Das saure Salz $C_5 H_5 Ag O_8$ setzt sich in büschelförmig vereinigten Krystallen aus der Lösung des neutralen in Citraconsäure ab.

§. 653. Citraconsäure-Aethyläther $C_5 H_4 (C_2 H_5)_2 O_8$. Weingeistige Citraconsäurelösung wird mit Salzsäure behandelt. Farblose Flüssigkeit, bei 225° unter theilweiser Zersetzung siedend, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, in Wasser kaum löslich.

§. 654. Brom, nach und nach zu einer Lösung von neutralem citraconsaurem oder itaconsaurem Kali gefügt, entwickelt Kohlensäure und fällt ein Oel, das aus einer indifferenten Verbindung und einer Säure besteht; auf Zusatz einer verdünnten Säure scheidet sich aus der Flüssigkeit bald ein Oel, bald ein krystallinischer Stoff ab, die beide gleich zusammengesetzt sind und dieselbe Säure mehr oder weniger rein zu sein scheinen. — Diese ölige Säure, die Bromotriconsäure $C_4 H_6 Br_2 O_4$, ist gelblich, riecht in der Kälte schwach, in der Wärme reizend, löst sich in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht und zersetzt sich bei der Destillation; zuweilen wird sie beim Aufbewahren krystallinisch. Salpetersäure zersetzt sie wenig in der Wärme; concentrirte Schwefelsäure löst sie, Wasser fällt sie wieder aus der Lösung; mit concentrirter Kalilauge erhitzt sich die Säure stark, entwickelt einen eigenthümlichen Geruch und wird durch Säuren nicht wieder abgeschieden.

Das Ammoniaksalz $C_4 H_5 Br_2 (NH_4) O_4$, $C_4 H_6 Br_2 O_4$ bildet leicht lösliche Schuppen.

Das Silbersalz $C_4 H_5 Br_2 Ag O_4$ ist ein käsiger Niederschlag.

Der Aethyläther $C_4 H_5 Br_2 (C_2 H_5) O_4$ ist flüssig und zersetzt sich zum Theil bei der Destillation.

Das gelbe indifferente Oel, das zugleich mit der Bromotriconsäure sich bildet, ist $C_3 H_3 Br_3 O_2$ zusammengesetzt, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. (Vielleicht ist es dreifach gebromtes Aceton.)

Lässt man Brom auf eine Lösung der Citraconsäure in überschüssigem Alkali einwirken, so wird gleichfalls Kohlensäure entwickelt und ein Oel gefällt; Kali entzieht demselben eine Säure und lässt ein aromatisch riechendes Oel ungelöst; Säuren fällen aus der kalischen Lösung die Bromitonsäure $C_3 H_4 Br_2 O_4$ in Form krystallinischer Flocken, die aus Alkohol und Aether in langen Prismen anschiessen, sich ebenfalls in Wasser lösen, daraus in kleinen Nadeln krystallisiren und in gelinder Wärme sich fast ohne Veränderung verflüchtigen.

Citraconsäureanhydrid $C_5 H_4 O_6$.

§. 655. Das bei der Destillation der Citronensäure auftretende ölige nicht erstarrende Product ist dieses Anhydrid; man reinigt es

durch nochmalige Destillation. Auch aus der Itaconsäure entsteht es bei der Destillation.

Farbloses und geruchloses Liquidum, das an der Luft Wasser anzieht und sich in Citraconsäure verwandelt; es siedet bei 212⁰, verflüchtigt sich jedoch schon mit Wasserdämpfen; es absorbirt trocknes Ammoniak unter Wärmeentwickelung, womit eine glasige, sehr zerfliessliche Masse entsteht.

Citraconchlorür $C_5 H_4 O_4 Cl_2$.

§. 656. Es entsteht bei Einwirkung des Phosphorchlorids auf das Anhydrid; das bei der Destillation zwischen 175⁰ — 190⁰ übergehende Product wird noch einigemal über Phosphorchlorid rectificirt.

Der Citraconchlorür ist eine rauchende, nach gefaultem Stroh riechende Flüssigkeit, die bei 175⁰ siedet, mit Wasser in Citraconsäure und Salzsäure, mit Weingeist in Citraconsäureäther und Salzsäure übergeht.

Citraconaminsäure $C_5 H_7 NO_6$.

§. 657. Das Ammoniaksalz entsteht beim Kochen des Citraconimids mit Ammoniak; das aus Citraconsäureanhydrid und Ammoniak entstehende Product ist vielleicht Citraconaminsäure.

Das Ammoniaksalz giebt mit Baryt-, Blei- und Silberlösungen amorphe Niederschläge, die noch feucht schon in gelinder Wärme schmelzen.

§. 658. Citraconimid $C_5 H_5 N O_4$. Citraconsaures Ammoniak wird auf 180⁰ erhitzt. Es bleibt eine gelbe, amorphe Masse, die sich in geringer Menge in heissem Wasser löst und beim Erkalten der Lösung sich in bald erstarrenden Tropfen abscheidet; auch in Weingeist löst sich das Citraconimid nur wenig; beim Kochen mit Ammoniak entsteht citraconaminsaurer Ammoniak. — Das gepulverte Citraconimid ist hygroscopisch.

Mesaconsäure $C_5 H_6 O_8$.

§. 659. Citraconsäure wird etwa ¼ Stunde mit verdünnter Salpetersäure auf einer dem Siedepuncte nahen Temperatur erhalten. Die Flüssigkeit setzt beim Erkalten krystallinische Massen ab, die durch Umkrystallisiren mit Thierkohle gereinigt werden. Itaconsäure liefert beim Kochen mit Salpetersäure keine Mesaconsäure.

Feine, wenig glänzende, zusammengehäufte Nadeln, leicht in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, aber erst in 38 Thl. kaltem Wasser löslich.

Die Mesaconsäure schmilzt bei 208⁰, erstarrt wieder krystallinisch und sublimirt schon ehe sie geschmolzen ist.

Die Mesaconsäure ist zweibasisch.

Mesaconsaures Ammoniak. Das neutrale Salz krystallisirt nicht; das saure $C_5 H_5 (N H_4) O_8$ schiesst in kleinen Prismen an.

Mesaconsaures Kali. Neutrales. Seidenglänzende, zerfliessliche Nadeln.

Mesaconsaures Natron. Neutrales. Kleine Prismen. Saures. An der Luft unveränderliche Krystalle.

Mesaconsaurer Baryt. Neutraler. $C_5 H_4 Ba_2 O_8 + 8$ aq. An der Luft unveränderliche Prismen oder Tafeln, die sich in Wasser leicht lösen. Saurer. $C_5 H_5 Ba O_8 + 2$ aq. Krystallinische Warzen.

Mesaconsaurer Kalk. $C_5 H_4 Ca_2 O_8 + 2$ aq. Kleine zusammengehäufte Nadeln, die sich in 16 Thl. Wasser von 20⁰ lösen.

Mesaconsaures Kupferoxyd. $C_5 H_4 Cu_2 O_8 + 4$ aq. Die Lösung von Mesaconsäure mit essigsaurem Kupferoxyd vermischt setzt beim Abdampfen kleine blaue Krystalle ab.

Mesaconsaures Bleioxyd. Neutrales $C_5 H_4 Pb_2 O_8$. Beim Vermischen kalter Lösungen von Bleizucker und mesaconsaurem Ammoniak entsteht ein krystallinischer Niederschlag; sind die Lösungen heiss, so scheidet sich die Verbindung harzig ab. Saures $C_5 H_5 Pb O_8$. Kleine farblose Nadeln, beim Lösen des neutralen Salzes in Mesaconsäure sich bildend.

Mesaconsaures Silberoxyd. Neutrales $C_5 H_4 Ag_2 O_8$. Krystallinischer Niederschlag. Saures $C_5 H_5 Ag O_8$. In heissem Wasser leicht lösliche Nadeln, die sich aus einer Lösung des neutralen Salzes in heisser Mesaconsäure abscheiden.

§. 660. Mesaconsäure-Aethyläther $C_5 H_4 (C_2 H_5)_2 O_8$. Die weingeistige Lösung der Mesaconsäure wird mit Schwefelsäure destillirt oder mit Salzsäuregas behandelt. — Er ist ein angenehm riechendes Liquidum, das bei 220⁰ ohne Zersetzung destillirt; in heissem Wasser ist es ziemlich löslich, die Lösung wird beim Erkalten milchig; von Ammoniak wird es nicht verändert.

Lipinsäure $C_5 H_6 O_8 + 2$ aq.

[Vielleicht Bernsteinsäure.]

§. 661. Werden Korksäure und Pimelinsäure durch Kochen der Fette mit Salpetersäure dargestellt, so enthält die Mutterlauge dieser beiden Säuren vorzüglich noch Adipinsäure und Lipinsäure; man concentrirt sie in gelinder Wärme, sammelt die ausgeschiedenen Krystalle und löst dieselben in Aether, welcher beim Verdunsten ein Gemenge beider Säuren absetzt; werden diese wieder in Alkohol gelöst, so krystallisirt aus demselben die Adipinsäure in warzigen Krystallen, die Lipinsäure in schönen Blättchen. — Sie ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt beim vorsichtigen Erhitzen, wobei ein Theil in Nadeln sublimirt; der Dampf reizt zum Husten.

Die Säure ist zweibasisch; aus den trocknen Salzen sublimirt beim Erhitzen mit Schwefelsäure die Lipinsäure.

Das Ammoniaksalz schiesst in langen Prismen an.

Das Barytsalz $C_5 H_4 Ba_2 O_8$ setzt sich in kurzer Zeit aus einem Gemisch von Chlorbarium und lipinsaurem Ammoniak in Krystallen ab.

Das Kalksalz wird auf gleiche Art mit Chlorcalium dargestellt.

Das Silbersalz $C_5 H_4 Ag_2 O_8$ ist ein Niederschlag.

Schleimsäuregruppe.

§. 662. Es gehören zu derselben zwei isomerische zweibasische Säuren, die Schleimsäure und Zuckersäure $C_6 H_{10} O_{16}$; ferner die einbasische Pyroschleimsäure $C_5 H_4 O_6$, deren Aldehyd das Furfurol $C_5 H_4 O_4$ zu sein scheint.

Zuckersäure $C_6 H_{10} O_{16}$.

§. 663. Sie entsteht durch Oxydation des Zuckers und Mannits mit verdünnter Salpetersäure. — Man löst 1 Thl. Zucker in 3 Thl. Salpetersäure von 1,25—1,30 spec. Gew. und erwärmt sehr vorsichtig, bis rothe Dämpfe anfangen sich zu entwickeln; die Schale wird dann vom Feuer entfernt und erst nach dem Aufhören der Reaction wieder auf 50° erwärmt, so lange noch Einwirkung stattfindet; man verdünnt mit wenig Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Kali und setzt so viel Essigsäure hinzu, dass die Flüssigkeit schwach nach derselben riecht. Nach einigen Tagen setzen sich Krystalle von saurem zuckersaurem Kali ab, die man in das Kadmiumsalz verwandelt und dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die Zuckersäure bleibt beim Eindampfen ihrer Lösung als bröckliche, zerfliessliche Masse zurück, die auch in Alkohol leicht, aber wenig in Aether löslich ist; die verdünnte wässrige Lösung schimmelt bald, die concentrirte bräunt sich beim Kochen. — Von concentrirter Salpetersäure wird sie in Oxalsäure und Kohlensäure verwandelt; mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure entwickelt sie beim Erwärmen Ameisensäure; beim Schmelzen mit Kalihydrat geht sie in Essigsäure und Oxalsäure über,

$$\underset{\text{Zuckersäure}}{C_6 H_{10} O_{16}} = \underset{\text{2 Aeq. Essigsäure}}{2\, C_2 H_4 O_4} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2 H_2 O_8}.$$

Ihre Lösung fällt Kalk- und Barytwasser, die Niederschläge werden von überschüssiger Säure wieder gelöst; aus ammoniakalischer Silberlösung reducirt sie beim Erwärmen Silber.

Zuckersaures Ammoniak. Das neutrale Salz ist gummiartig; das saure $C_6 H_9 (N H_4) O_{16}$ krystallisirt in Prismen, die sich in Wasser wenig lösen.

Zuckersaures Kali. Neutrales $C_6 H_8 K_2 O_{16}$. Leicht lösliche krystallinische Kruste. Saures $C_6 H_9 K O_{16}$. Nadeln oder Säulen, die in heissem Wasser leicht, aber erst in 90 Thl. Wasser von 6° bis 8° löslich sind.

Zuckersaures Natron. Das neutrale ist eine gummige Masse, das saure ist leicht löslich.

Zuckersaurer Baryt. Neutraler $C_6 H_8 Ba_2 O_{16}$. In Wasser wenig löslicher Niederschlag, den überschüssiges Barytwasser in Zuckersäure hervorbringt. Saures. Gummige Masse.

Zuckersaurer Kalk. Neutraler $C_6 H_8 Ca_2 O_{16}$. Weisser Niederschlag, der aus heisser wässriger Lösung beim Erkalten in mikroscopischen Krystallen anschiesst. Das saure Salz krystallisirt ebenfalls.

Zuckersaure Magnesia $C_6 H_8 Mg_2 O_{16} + 6$ aq. Beim Kochen der Zuckersäure mit überschüssiger Magnesia erhält man diese Verbindung als schwer lösliches krystallinisches Pulver.

Zuckersaures Zinkoxyd $C_6 H_8 Zn_2 O_{16} +$ aq. In heissem Wasser wenig löslicher Niederschlag, sich daraus krystallinisch abscheidend.

Zuckersaures Cadmiumoxyd $C_6 H_8 Cd_2 O_{16}$. Aus heissen Lösungen sich krystallinisch absetzender Niederschlag.

Zuckersaures Eisenoxydul ist gummiartig.

Zuckersaures Kupferoxyd. Kupferoxydhydrat löst sich mit grüner Farbe und Zuckersäure, die Lösung lässt beim Verdunsten eine amorphe Masse.

Zuckersaures Wismuthoxyd. Flockiger Niederschlag.

Zuckersaures Bleioxyd. Körnige Masse, die sich beim Verdunsten einer Bleizuckerlösung mit saurem zuckersaurem Kali abscheidet. Salpetersaures Bleioxyd mit neutralem zuckersaurem Kali gekocht, setzt ein schwer lösliches, krystallinisches Doppelsalz ab: $C_6 H_8 Pb_2 O_{16} + 2 N Pb O_6$.

Zuckersaures Silberoxyd $C_6 H_8 Ag_2 O_{16}$. Weisser Niederschlag, beim Kochen mit der Flüssigkeit krystallinisch werdend; er löst sich in Ammoniak und aus der Lösung wird durch Kochen Silber reducirt.

Schleimsäure $C_6 H_{10} O_{16}$.

§. 664. Sie wird durch Kochen des Milchzuckers oder Gummis mit Salpetersäure dargestellt. — Man erhitzt 1 Thl. Milchzucker so lange mit 4—5 Thl. Salpetersäure von mittlerer Concentration, als noch Gasentwickelung stattfindet; beim Erkalten scheidet sich die Schleimsäure ab.

Weisses, krystallinisches Pulver, in kaltem Wasser sehr schwer, etwas leichter in heissem aber nicht in Alkohol löslich. — Durch Kochen mit Wasser soll sie in eine in Wasser leichter und auch in Alkohol lösliche Modification, die Paraschleimsäure, übergehen, welche aber beim Trocknen wieder unlöslich wird; auch die Salze der Paraschleimsäure sollen leichter löslich sein, als die der Schleimsäure. — Die Schleimsäure giebt bei trockner Destillation Wasser, Kohlensäure und Pyroschleimsäure:

$$\underset{\text{Schleimsäure}}{C_6 H_{10} O_{16}} = 6 H O + C O_4 + \underset{\text{Pyroschleimsäure.}}{C_5 H_4 O_6}.$$

Gegen Salpetersäure und schmelzendes Kalihydrat verhält sie sich wie die Zuckersäure.

Die wässrige Lösung fällt Kalk und Barytwasser, ein Ueberschuss der Säure löst die Niederschläge wieder.

Schleimsaures Ammoniak. Neutrales $C_6 H_8 (N H_4)_2 O_{16}$. Platte Prismen, die bei 220° weich werden und in etwas höherer Temperatur Kohlen-

säure, Wasser, Ammoniak, Pyroschleimsäure und ein Amid der Pyroschleimsäure entwickeln. Saures $C_6 H_9 (N H_4) O_{16} + 2$ aq. Farblose Nadeln, die bei 100° Wasser verlieren. Mit dem neutralen Salze bildet es ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $C_6 H_9 (N H_4) O_{16} + C_6 H_8 (N H_4)_2 O_{16} + 2$ aq.

Schleimsaures Kali. Neutrales $C_6 H_8 K_2 O_{16} +$ aq. Krystallinische Körner. Saures $C_6 H_9 K O_{16} + 2$ aq. Kleine Krystalle, leichter löslich als das neutrale Salz.

Schleimsaures Natron. Neutrales $C_6 H_8 Na_2 O_{16} + 9$ aq. Durchsichtige Krystalle. Saures $C_6 H_9 Na O_{16} + 7$ aq. Farblose, glänzende Prismen, an der Luft verwitternd.

Schleimsaurer Baryt $C_6 H_8 Ba_2 O_{16} +$ aq. Beim Vermischen von Chlorbariumlösung und schleimsaurem Ammoniak setzt sich erst beim Reiben der Wände des Gefässes mit einem Glasstabe diese Verbindung ab.

Das Strontiansalz gleicht dem Barytsalz.

Schleimsaurer Kalk $C_6 H_8 Ca_2 O_{16} + 3$ aq. Niederschlag, der sich aus neutralen Flüssigkeiten absetzt.

Schleimsaure Magnesia $C_6 H_8 Mg_2 O_{16} + 4$ aq. Niederschlag.

Schleimsaures Eisenoxydul $C_6 H_8 Fe_2 O_{16} + 4$ aq. Weisser pulveriger Niederschlag.

Schleimsaures Kupferoxyd $C_6 H_8 Cu_2 O_{16} +$ aq. Bläuliches, in Wasser unlösliches Pulver.

Schleimsaures Bleioxyd $C_6 H_8 Pb_2 O_{16} + 2$ aq. Weisses, körniges Pulver.

Schleimsaures Silberoxyd $C_6 H_8 Ag_2 O_{16}$. Weisser, käsiger Niederschlag.

§. 665. Schleimsäure-Methyläther $C_6 H_8 (C H_3)_2 O_{16}$. Schleimsäure wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst und Holzgeist zugefügt. — Aus Alkohol oder Wasser krystallisirt dieser Aether in Blättchen oder Prismen, die sich in heissem Wasser leicht, in heissem Alkohol wenig lösen und bei 163° zersetzen ohne vorher zu schmelzen.

Aethyl-Schleimsäure $C_6 H_9 (C_2 H_5) O_{16}$. Sie bildet sich zuweilen in der wässrigen Lösung des noch unreinen Schleimsäure-Aethyläthers; der beim Verdampfen bleibende Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, welcher nur die Aethylschleimsäure ungelöst lässt, die man aus Wasser umkrystallisirt. Weisse Krystalle, die leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich sind, und bei 190° unter Zersetzung schmelzen.

Das Ammoniaksalz $C_6 H_8 (N H_4) (C_2 H_5) O_{16}$ ist leicht löslich und fällt die Lösungen der Silber- Blei-, Kupfer-, Baryt-, und Strontiansalze, kaum die der Kalksalze und nicht die der Zink- und Magnesiasalze.

Schleimsäure-Aethyläther $C_6 H_8 (C_2 H_5)_2 O_{16}$. Schleimsäure löst man in gelinder Wärme in concentrirter Schwefelsäure, setzt Alkohol hinzu, wäscht die nach 24 Stunden erstarrte Masse mit Alkohol und krystallisirt aus heissem Alkohol um. — Vierseitige Prismen, bei 150° schmelzend, bei 135° wieder krystallinisch erstarrend, über 150° sich zersetzend. In Wasser und Alkohol ist der Aether in der Siedhitze leicht, in der Kälte wenig und in Aether nicht löslich. — Ammoniak verwandelt ihn in den Amid der Schleimsäure.

Amylschleimsäure $C_6 H_9 (C_5 H_{11}) O_{16}$. Eine Mischung von Schleimsäure, englischer Schwefelsäure und Amylalkohol lässt man einige Stunden digeriren, wäscht dann die braune Masse mit Alkohol und krystallisirt aus Alkohol oder Wasser um. Farblose, fettig anzufühlende Nadeln, die sich leicht in heissem Wasser oder Alkohol lösen, sauer reagiren, aber die Kohlensäure nicht austreiben. Baryt- und Silbersalze bringen keinen Niederschlag hervor; die Alkalien setzen Amylalkohol in Freiheit.

Amid der Schleimsäure $C_6 H_{12} N_2 O_{12}$ $\left(N_2 \begin{Bmatrix} C_6 H_8 O_{12} \\ H_2 \\ H_2 \end{Bmatrix}\right)$.

§. 666. Ammoniak lässt man auf Schleimsäureäther einwirken. Aus heissem Wasser schiesst es in mikroscopischen Krystallen an, löst sich nicht in Alkohol und Aether und geht mit Wasser bei 140° in schleimsaures Ammoniak über. Etwas über 200° bräunt es sich und liefert bei trockener Destillation dieselben Producte wie das schleimsaure Ammoniak. Die kochende wässrige Lösung giebt mit Bleizucker und Ammoniak einen Niederschlag: $C_6 H_8 Pb (N H_3 Pb) O_{16} + 6$ aq., mit Silberlösung und Ammoniak einen Metallspiegel.

Pyroschleimsäure $C_5 H_4 O_6$.

§. 667. Schleimsäure wird der trocknen Destillation unterworfen, das Destillationsproduct im Wasserbade getrocknet, dann bei 140° sublimirt und zuletzt aus Wasser umkrystallisirt. — Lange glänzende Blättchen, bei 130° schmelzend und ohne Zersetzung flüchtig, in 28 Thl. kaltem, in 4 Thl. heissem Wasser und leicht in Alkohol löslich. Durch kochende Salpetersäure wird sie nicht verändert. In basisch essigsaurem Bleioxyd bringt die Pyroschleimsäure einen Niederschlag hervor; aus Silberlösung reducirt sie in der Wärme das Silber als schwarzes Pulver.

Die Pyroschleimsäure ist einbasisch.

Das **Ammoniaksalz** krystallisirt.

Das **Kalisalz** schiesst in Körnern an, die zerfliesslich und auch in Alkohol leicht löslich sind.

Das **Natronsalz** ist gleichfalls zerfliesslich.

Das **Baryt-**, **Strontian-** und **Kalksalz** sind kleine Krystalle.

Das **Zinksalz** wird durch Lösen des Zinks in der Säure dargestellt.

Das **Nickelsalz** ist ein grüner Niederschlag.

Das **Kupfersalz** besteht aus kleinen, blauen, schwer löslichen Krystallen.

Das **Bleisalz** scheidet sich beim Abdampfen einer Lösung von kohlensaurem Bleioxyd in Pyroschleimsäure in braunen öligen Tropfen ab, die nach dem Erkalten hart werden.

Das **Silbersalz** $C_5 H_3 Ag O_6$. Krystallisirt in kleinen Blättchen.

§. 668. **Pyroschleimsäure-Aethyläther** $C_5 H_3 (C_2 H_5) O_6$. Die Säure wird mit Weingeist und Salzsäure destillirt, das Destillat mehrere-

mal in die Retorte zurückgegossen und zuletzt aus derselben mit Wasser der Aether gefällt, welcher sich in bald erstarrenden Tropfen abscheidet. — Farblose, stark riechende Prismen, die bei 34⁰ schmelzen und zwischen 208⁰ und 210⁰ sieden.

In trocknem Chlorgas schmilzt der Aether und es entsteht ohne Salzsäureentwickelung ein farbloses dickes Liquidum ($C_7 H_8 O_6 Cl_4$), das angenehm riecht, nicht destillirbar ist, sich in Alkohol und Aether leicht löst und sich an feuchter Luft zersetzt.

Amid der Pyroschleimsäure $C_5 H_5 N O_4 \left(N \begin{cases} C_5 H_3 O_4 \\ H \\ H \end{cases}\right)$.

§. 669. Es entsteht wahrscheinlich aus dem Aether durch Einwirkung von Ammoniak. — In Wasser, Alkohol und Aether lösliche Prismen, die bei 130⁰ — 132⁰ schmelzen und sich bräunen und in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung destilliren.

Bei trockener Destillation des schleimsauren Ammoniaks oder Amids der Schleimsäure erhält man unter anderen Producten eine Verbindung, die wie das Amid der Pyroschleimsäure, diese zweibasisch gedacht, zusammengesetzt ist:

$$C_5 H_6 N_2 O_2 = N_2 \begin{cases} C_5 H_2 O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{cases}$$

Sie krystallisirt in Blättchen, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, bei 150⁰ schmelzen und bei 260⁰ unter Zersetzung sieden.

Furfurol $C_5 H_4 O_4$.

§. 670. Es entsteht bei der Destillation von Zucker, Gummi, Stärke, Mehl, Kleie, Holz mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Chlorzinklösung und bei trockener Destillation des Zuckers. Die Bildung aus diesen Stoffen geht vielleicht nach folgender Formel vor sich:

$$\underset{\text{Stärke}}{C_6 H_{10} O_{10}} + O_4 = C O_4 + 6 H O + \underset{\text{Furfurol.}}{C_5 H_4 O_4}$$

In einem geräumigen Kolben oder einer kupfernen Blase wird 1 Thl. Stärke mit 1 Thl. Wasser und $^1/_2$ Thl. Schwefelsäure destillirt, bis schweflige Säure auftritt; oder man destillirt die Kleie mit $^1/_3$ Chlorzink und so viel Wasser, dass ein dicker Brei entsteht. Das Furfurol scheidet sich zum Theil in der Vorlage als Oel ab, während der Rest im Wasser gelöst bleibt und daraus durch nochmalige Destillation gewonnen oder durch Ammoniak als Furfuramid abgeschieden wird.

Das Furfurol ist ein farbloses Oel, das sich aber allmälig dunkler färbt; es riecht einem Gemische von Zimmtöl und Bittermandelöl ähnlich; es siedet bei 162⁰,5 und seine Dampfdichte ist 3,346; in Wasser ist es ziemlich, in Alkohol leicht löslich. — Concentrirte Schwefelsäure

und Salzsäure lösen in der Kälte das Furfurol ohne Färbung, Salpetersäure verwandelt es in der Wärme in Oxalsäure, Chlor und Brom bilden damit harzige Producte; mit Kalilauge entsteht namentlich in der Wärme eine braune Flüssigkeit, aus welcher Säuren ein Harz fällen. Mit Ammoniak vereinigt es sich zu einer gelblichen Verbindung, das Furfuramid; wird Ammoniakgas durch das auf 110° — 120° erwärmte Furfurol geleitet, so entsteht ein Alkaloid, das Furfurin. Mit den zweifach schwefelsauren Alkalien verbindet es sich nicht.

Bei Destillation mehrerer Fucusarten mit verdünnter Schwefelsäure soll ein dem Fufurol isomerisches Oel, das Fucusöl, auftreten, welches aber weniger beständig ist, bei 170° — 171° siedet, und sich in Wasser schwieriger löst; in den übrigen Eigenschaften gleicht es sehr dem Furfurol.

§. 671. Furfuramid $C_{15} H_{12} N_2 O_6$. Wässriges Ammoniak lässt man mit Furfurol einige Stunden stehen und trocknet das Product über Schwefelsäure,

$$3\, C_5 H_4 O_4 + 2\, N H_3 = C_{15} H_{12} N_2 O_6 + 6\, H O.$$
3 Aeq. Furfurol — Furfuramid.

Gelbliches Pulver, beim Erhitzen erst schmelzend, dann mit leuchtender Flamme verbrennend; unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und sich aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung in kleinen Nadeln abscheidend; bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder Alkohol zerlegt es sich in Ammoniak und Furfurol; Säuren bewirken diese Zersetzung sogleich, Alkalien verwandeln es dagegen beim Kochen in das isomerische Furfurin. Die alkoholische Lösung des Furfuramids liefert mit Schwefelwasserstoff Thiofurfol.

Das Fucusöl bildet mit Ammoniak das Fucusamid.

§. 672. Furfurin $C_{15} H_{12} N_2 O_6$. Furfuramid kocht man einige Zeit mit einem grossen Ueberschuss verdünnter Kalilauge, oder leitet durch das auf 110° — 120° erwärmte Furfurol Ammoniakgas, löst das gebildete Product in heisser Oxalsäure und scheidet aus dem mit Thierkohle entfärbten oxalsaurem Salze mit Ammoniak das Furfurin.

Aus heissem Wasser krystallisirt es in feinen Nadeln, die schon unter 100° schmelzen, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren und bei stärkerem Erhitzen sich zersetzen. Es löst sich in etwa 135 Thl. kochendem Wasser und sehr leicht in Alkohol und Aether.

Mit den Säuren bildet das Furfurin neutrale Salze.

Salzsaures Furfurin $C_{15} H_{12} N_2 O_6, H Cl + 2$ aq. Büschelförmig vereinigte Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen. Mit Platinchlorid giebt die Lösung einen gelben krystallinischen Niederschlag, der aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt: $C_{15} H_{12} N_2 O_6, H Cl, Pt Cl_2$. Sublimat wird gleichfalls durch salzsaures Furfurin gefällt.

Ueberchlorsaures Furfurin $C_{15} H_{12} N_2 O_6, Cl H O_8 + 2$ aq. Glasglänzende spröde Säulen, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Salpetersaures Furfurin $C_{15} H_{12} N_2 O_6, N H O_6$. Wasserhelle, stark glänzende Krystalle, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Salpetersäure.

Essigsaures Furfurin ist leicht löslich und krystallisirt schwierig.

Oxalsaures Furfurin. Neutrales. Leicht lösliche Nadelbüschel.

Saures $C_{15}H_{12}N_2O_6$, $C_2H_2O_8$. Farblose Tafeln, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

Aus dem Fucusamid entsteht beim Kochen mit Kalilauge das Fucusin, isomer dem Furfurin. Man verwandelt es in das salpetersaure Salz, welches leicht rein erhalten werden kann und fällt daraus das Fucusin, das in kleinen, sternförmig vereinigten Krystallen anschiesst, die sich sowohl im äusseren Ansehen, als auch durch geringere Löslichkeit in Wasser und Alkohol vom Furfurin unterscheiden. — Die Salze haben dieselbe Zusammensetzung, aber andre Eigenschaften als die Furfurinsalze.

§. 673. Thiofurfol $C_5H_4O_2S_2$. Schwefelammonium wird mit Furfurol zusammengebracht oder durch die weingeistige Lösung des Furfuramids Schwefelwasserstoff geleitet; ist die Lösung sehr verdünnt, so scheidet sich das Thiofurfol als weisses krystallinisches Pulver, ist sie concentrirt als Harz ab. Es schmilzt in der Hitze und liefert bei trockener Destillation eine krystallinische Substanz $C_9H_8O_4$:

$$2\,C_5H_4O_2S_2 = \underset{\text{Schwefel-kohlenstoff.}}{CS_4} + C_9H_8O_4.$$

Letztere krystallisirt aus Alkohol in langen, glänzenden, spröden Nadeln, die in kaltem Wasser nicht, in heissem wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich sind; von Salpetersäure werden sie in Oxalsäure verwandelt.

Die dem Thiofurfol entsprechende Selenverbindung $C_5H_4O_2Se_2$ ist eine harzige, leicht veränderliche Masse.

Phenylgruppe.

§. 674. Zu den am genauesten untersuchten Verbindungen der organischen Chemie gehören die des Phenyls, C_6H_5. Die wichtigsten derselben nach ihrer Ableitung von den Typen sind in folgender Tabelle enthalten:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$;	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}$.
Typus	Phenyl-wasserstoff.

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$;	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$;	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_2$;	$\left.\begin{matrix}S^{*)}\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_2$;	$\left.\begin{matrix}S^{*)}\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$.
Typus	Phenylalkohol	Phenyläther	Zusammengesetzte Phenyläther einbasischer Säuren	Zusammengesetzte Phenyläther zweibasischer Säuren.

*) S bedeutet ein Säureradical.

$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$; $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$; $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cy\end{matrix}\right\}$.

Typus Phenylchlorür Phenylcyanür

$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$; $N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right.$.

Typus Phenylamin; (Anilin.)

Durch Vertretung des Aeq. H im Radical Formyl CHO_2, durch das Radical Phenyl C_6H_5 entsteht das Formyl-Phenyl oder Benzoyl $C(C_6H_5)O_2 = C_7H_5O_2$, dessen hauptsächlichsten Verbindungen sind:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$; $\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}$; $\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}$.

Typus Bittermandelöl (Benzaldehyd) Benzophenon (Benzaceton)

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$; $\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$; $\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\C_7H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$; $\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2$.

Typus Benzoësäure Benzoësäureanhydrid Benzoësäure-Aethyläther

$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$; $\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$.

Typus Chlorbenzoyl

$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$; $N\left\{\begin{matrix}C_7H_5O_2\\H\\H\end{matrix}\right.$.

Typus Benzamid.

Zur Benzoësäure steht der Benzalkohol $C_7H_8O_2$ in demselben Verhältniss, wie der Weingeist zur Essigsäure und scheint im Allgemeinen sich den übrigen Alkoholen analog zu verhalten.

Die Radicale der mit dem Phenylwasserstoff homologen Kohlenwasserstoffe (§. 10) werden wahrscheinlich Verbindungen eingehen, welche mit den eben beschriebenen homolog sind, jedoch kennt man bis jetzt noch nicht viele derselben.

Phenylwasserstoff (Benzin, Benzon) C_6H_6.

§. 675. Er entsteht aus mehreren Stoffen bei trockener Destillation — Steinkohlen, Chinasäure, benzoësauren Salzen — oder beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch rothglühende Röhren — Fetten, Bergamottöl, Benzoësäure, Weingeist, Essigsäure — oder endlich bei Destillation der Benzoësäure oder Phtalsäure mit kaustischem Kalk. — In einer Retorte erhitzt man trockene Benzoësäure mit dem dreifachen Gewicht Kalk, schüt-

telt das Destillat zur Entfernung von etwas Benzoësäure mit verdünnter Kalilauge und rectificirt das aufschwimmende Benzin nach dem Trocknen über Chlorcalcium.

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C_7 H_6 O_4} = \underset{\text{Kohlensäure}}{C O_4} + \underset{\text{Benzin.}}{C_6 H_6}$$

Sehr unreines Benzin wird in Fabriken aus dem Steinkohlentheer dargestellt, indem man die flüchtigern Destillationsproducte desselben zur Entfernung der Basen und Säuren nach einander mit verdünnter Schwefelsäure, Kalilauge und Wasser schüttelt und nochmals destillirt. Aus diesem im Handel vorkommenden Benzin kann man durch wiederholte fractionirte Destillationen den zwischen 80° und 90° siedenden Theil abscheiden und durch Abkühlung auf — 12° das Benzin herauskrystallisiren lassen; die Mutterlauge wird durch Abpressen entfernt.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Benzin ein farbloses, dünnflüssiges Oel, von 0,85 spec. Gew. und angenehmem Geruch; bei 0° wird es fest, schmilzt wieder bei 5°,5 und siedet zwischen 80° und 81°; die Dampfdichte ist 2,77; es brennt mit glänzender, stark russender Flamme. In Wasser ist es kaum, in Weingeist, Holzgeist, Aether und Aceton leicht löslich; es löst flüchtige und fette Oele, Camphor, Kautschuk, Gutta-Percha, einige Alkaloide wie Chinin, Morphin, Strychnin, ferner Phosphor, Schwefel, Jod, und Brom und andre Stoffe.

Der Dampf des Benzins durch ein rothglühendes Rohr geleitet setzt Kohle ab.

Chlor und Brom verbinden sich im Sonnenlicht mit dem Benzin zu Benzinchlorür, $C_6 H_6 Cl_6$, und Benzinbromür, $C_6 H_6 Br_6$.

Dreifach Chlorjod wirkt heftig ein, freies Jod wird ausgeschieden und es entsteht eine in kaltem Alkohol wenig, in heissem mehr lösliche und daraus in kleinen Nadeln anschiessende Verbindung, die Chlor und Jod enthält, über 100° schmilzt und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirt werden kann.

Chlorcyan lässt das Benzin unverändert.

Englische Schwefelsäure löst das Benzin und beim Erwärmen bildet sich Sulfophenylsäure, $C_6 H_6 S_2 O_6$; rauchende Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid bilden denselben Körper und ausserdem Sulfobenzid, $C_{12} H_{10} S_2 O_4$.

Mässig starke Salpetersäure ist selbst in der Wärme ohne Einwirkung auf Benzin, mit rauchender entsteht unter Wärmeentwickelung Nitrobenzin, $C_6 H_5 N O_4$, und beim anhaltenden Kochen damit oder bei Einwirkung eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure Binitrobenzin, $C_6 H_4 N_2 O_8$.

Kalium, wässrige Alkalien, Chromsäurelösung, Chlorkohlenoxyd und Phosphorchlorid lassen das Benzin unverändert.

Um das Benzin in einem Gemenge flüchtiger Producte zu entdecken, erwärmt man in einem Probirgläschen einen Tropfen desselben mit rauchender Salpetersäure, um Nitrobenzin zu bilden, fällt mit Wasser und schüttelt mit Aether; die abgegossene ätherische Lösung wird mit Alkohol und Salzsäure vermischt, etwas Zink hineingebracht, nach 5 Minuten das gebildete Anilin (§. 720) mit Kali in Freiheit gesetzt und durch Schütteln mit Aether gelöst; diese ätherische Lösung giebt beim Vermischen mit einer Chlorkalklösung eine violette Färbung.

§. 676. Benzinchlorür $C_6 H_6 Cl_6$. Chlorgas leitet man im Sonnenlichte in eine etwas Benzin enthaltende Flasche und reinigt die Krystalle durch Umkrystalliren aus heissem Weingeist. Glänzende Krystalle, die bei 132° schmelzen und bei 288° sieden unter theilweiser Zersetzung in Salzsäure und Trichlorbenzin; sie sind nicht in Wasser, wenig in kaltem, leichter in heissem Weingeist und auch in Aether löslich. Beim Kochen mit weingeistigem Kali oder bei Destillation mit Kalkhydrat entstehen Chlorkalium oder Chlorcalcium und

Trichlorbenzin $C_6 H_3 Cl_3$. Es ist ein farbloses Oel, das bei 210° siedet und dessen Dampfdichte 6,37 ist; in Wasser ist es nicht, leicht in Weingeist, Aether und Benzin löslich. Chlor, Brom, Säuren und Alkalien sind ohne Einwirkung auf das Trichlorbenzin.

Benzinbromür $C_6 H_6 Br_6$. Ein Gemisch von Benzin und Brom wird dem Sonnenlicht ausgesetzt und das gebildete Pulver aus Aether umkrystallisirt. Weisse, geruchlose und geschmacklose, mikroscopische Krystalle, beim Erhitzen schmelzend und dann theils unzersetzt sublimirend; in Wasser sind sie nicht, in Weingeist und Aether wenig löslich. Beim Kochen mit weingeistigem Kali oder bei Destillation mit Kalkhydrat bilden sich ein Chlormetall und

Tribrombenzin $C_6 H_3 Br_3$, welches aus seidenglänzenden, sehr leicht schmelzbaren und unzersetzt destillirbaren Nadeln besteht, die nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist und Aether löslich sind.

§. 677. Nitrobenzin $C_6 H_5 (NO_4.)$ Benzin wird mit rauchender Salpetersäure erwärmt oder nitrobenzoësaures Silberoxyd der trocknen Destillation unterworfen. — Gelbliche Flüssigkeit, von 1,20 spec. Gew., bei + 3° in Nadeln krystallisirend und bei 213° siedend; die Dampfdichte ist 4,4; sie riecht dem Bittermandelöl ähnlich und schmeckt süss. In Wasser ist das Nitrobenzin unlöslich, mit Weingeist und Aether mischt es sich in allen Verhältnissen und auch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es namentlich in der Wärme leicht gelöst. Das unreine Benzin aus Steinkohlentheer wird in Nitrobenzin verwandelt und in der Parfümerie statt Bittermandelöl angewandt.

Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure wird es in Binitrobenzin übergeführt; concentrirte Schwefelsäure zersetzt es in der Wärme unter Entwickelung von schwefliger Säure; verdünnte Salpetersäure und Schwefelsäure können damit destillirt werden, ohne dass Zersetzung eintritt.

Chlor und Brom wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Nitrobenzin ein, der Dampf desselben zugleich mit Chlor durch ein heisses Rohr geleitet wird unter Salzsäurebildung zersetzt.

Das Nitrobenzin kann über Kalk destillirt, oder mit wässrigem Kali oder Ammoniak gekocht werden, ohne bedeutend verändert zu werden; fügt man aber zu in Weingeist gelöstem Nitrobenzin Kalihydrat, so kommt die Mischung ins Kochen, färbt sich braunroth und setzt braune Nadeln von Azoxybenzid $C_{12} H_{10} N_2 O_2$ (§. 679) ab, während zugleich das Kalisalz einer noch nicht genau gekannten Säure entsteht; bei der Destillation mit dem weingeistigen Kali gehen Azobenzid $C_{12} H_{10} N_2$ (§. 680) und Anilin $C_6 H_7 N$ (§. 720) über und im Rückstande ist Oxalsäure enthalten.

Die weingeistige Lösung des Nitrobenzins bildet mit Schwefelammonium unter Abscheidung von Schwefel Anilin,

$$\underset{\text{Nitrobenzin}}{C_6H_5NO_4} + 6HS = \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_7N} + 4HO + 6S;$$

Salzsäure und Zink zur weingeistigen Lösung gefügt, verwandeln das Nitrobenzin gleichfalls in Anilin,

$$\underset{\text{Nitrobenzin}}{C_6H_5NO_4} + 6H = \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_7N} + 4HO;$$

In reichlichster Menge entsteht Anilin, wenn man das Nitrobenzin mit Essigsäure übergiesst und Eisenfeile hinzufügt.

Schwefligsaures Ammoniak verwandelt das Nitrobenzin wahrscheinlich in eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_{10}N_2S_2O_6$.

§. 678. **Binitrobenzin** $C_6H_4(NO_4)_2$. Benzin wird sehr lange mit rauchender Salpetersäure gekocht, oder in eine Mischung von rauchender Salpetersäure und englischer Schwefelsäure getropft, so lange es sich löst; man erhitzt einige Augenblicke zum Sieden, wäscht die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle von Binitrobenzin mit Wasser und krystallisirt aus heissem Weingeist um. — Lange, glänzende Nadeln, unter 100° schmelzend und beim Erkalten zu einer strahligen Masse gestehend.

Schwefelammonium führt das Binitrobenzin in weingeistiger Lösung unter Abscheidung von Schwefel in α Nitranilin über (§. 728),

$$\underset{\text{Binitrobenzin}}{C_{12}H_4N_2O_8} + 6HS = \underset{\text{Nitranilin.}}{C_6H_6(NO_4)N} + 6S + 4HO.$$

Auch bei Behandlung mit Eisenfeile und Essigsäure entsteht α Nitranilin.

Schwefligsaures Ammoniak verwandelt das Binitrobenzin in weingeistiger Lösung in bithiobenzinsaures Ammoniak (§. 687),

$$\underset{\text{Binitrobenzin}}{C_6H_4N_2O_8} + \underset{\text{Schwefligsaures Ammoniak}}{6[S_2(NH_4)_2O_6]} = \underset{\text{Bithiobenzinsaures Ammoniak}}{C_6H_{14}N_4S_4O_{12}} + \underset{\text{Schwefelsaures Ammoniak.}}{4[S_2(NH_4)_2O_8]} + 2NH_3$$

§. 679. **Azoxybenzid** $C_{12}H_{10}N_2O_2$. Man löst 1 Thl. Nitrobenzin in dem 80 fachen Vol. Weingeist, fügt 1 Thl. gepulvertes Kalihydrat hinzu und kocht einige Augenblicke, wenn die eintretende Erhitzung nachlässt; die beim Erkalten und nach dem Abdampfen bleibenden Krystalle werden zwischen Papier gepresst und aus Aether und Weingeist umkrystallisirt. Gelbe, glänzende Nadeln, die hart und leicht zerreiblich sind, bei 36° schmelzen und beim Erhitzen bis zum Kochen in Anilin, Azobenzid und Kohle sich zersetzen; in Wasser, verdünnter Schwefelsäure, Kali und Ammoniak sind sie nicht, in Weingeist und Aether leicht löslich.

Brom verwandelt das Azoxybenzid in Bromazoxybenzid, Chlor wirkt nicht zersetzend darauf ein; verdünnte Salpetersäure ist selbst beim Sieden fast ohne Einwirkung, kalte rauchende Salpetersäure bildet dagegen unter eintretender Erhitzung Nitroazoxybenzid; concentrirte Schwefelsäure scheint eine eigenthümliche Säure damit zu bilden.

Vom Schwefelammonium und schwefliger Säure wird es in Benzidin übergeführt. (§. 681.)

Bromazoxybenzid $C_{12}H_9BrN_2O_2$. Gelbliche, leicht schmelzbare, in Weingeist wenig lösliche Krystallwarzen.

Nitroazoxybenzid $C_{12}H_9(NO_4)N_2O_2$. Die aus der kochenden Lösung des Azoxybenzids in rauchender Salpetersäure beim Erkalten sich abscheidenden Nadeln krystallisirt man aus heissem Weingeist um. — Gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, in kochendem Weingeist und Aether wenig löslich. Von einer heissen weingeistigen Kalilösung werden sie rasch zersetzt.

§. 680. Azobenzid $C_{12}H_{10}N_2$. Die gemischten Lösungen des Nitrobenzin und Kalis in Weingeist werden destillirt; es geht zuletzt eine rothe zu Krystallen erstarrende Flüssigkeit über. — Oder man presst zur Entfernung des Anilins die Destillationsproducte des Azoxybenzids zwischen Papier und krystallisirt aus Weingeist um.

Grosse rothe Krystalle, bei 65^0 schmelzend, bei 193^0 ohne Zersetzung siedend, in Wasser, starker Salzsäure, in Kali und Ammoniak wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich; auch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure werden sie gelöst. — Von rauchender Salpetersäure wird das Azobenzid in Nitrazobenzid und Binitrazobenzid, von Schwefelammonium und schwefliger Säure in Benzidin übergeführt. — Natronkalk wirkt selbst bei 250^0 nicht auf das Azobenzid.

Nitrazobenzid $C_{12}H_9(NO_4)N_2$. Azobenzid wird gelinde mit rauchender Salpetersäure erwärmt, bis Reaction eintritt, die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle werden mit gewöhnlicher Salpetersäure, dann mit Wasser gewaschen und endlich mit heissem Weingeist behandelt; die weingeistige Lösung setzt beim Erkalten Krystalle ab, welche man mit etwas Alkohol und Aether wäscht. — Feine gelbe Nadeln, beim Erhitzen schmelzend, beim Erkalten krystallinisch erstarrend.

Binitrazobenzid $C_{12}H_8(NO_4)_2N_2$. Man kocht Azobenzid einige Minuten mit rauchender Salpetersäure, und behandelt die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle wie beim Nitrazobenzid angegeben ist. — Morgenrothe Nadeln, beim Erwärmen zu einer blutrothen Flüssigkeit schmelzend, die beim Erkalten in Nadeln krystallisirt; in kochendem Weingeist und Aether sind sie schwer löslich. Mit Schwefelammonium und Weingeist gekocht, wird das Binitrazobenzin in Diphänin verwandelt.

$$\underset{\text{Binitrazobenzid}}{C_{12}H_8(NO_4)_2N_2} + 12\,HS = \underset{\text{Diphänin.}}{C_{12}H_{12}N_4} + 8\,HO + 12\,S.$$

§. 681. Benzidin $C_{12}H_{12}N_2$. Azobenzid oder Azoxybenzid werden in weingeistiger Lösung mit Schwefelammonium gekocht. Die noch heiss vom ausgeschiedenen Schwefel abgegossene Lösung setzt beim Erkalten unreines Benzidin ab, das man wieder in heissem Weingeist löst und mit Schwefelsäure als schwefelsaures Benzidin fällt; letzteres wird nach dem Abwaschen mit kaltem Weingeist mit heisser verdünnter Ammoniaklösung zersetzt. — Schneeweisse, silberglänzende Schuppen, bei 108^0 schmelzend, in höherer Temperatur zum Theil unzersetzt sublimirend; in heissem Wasser, in Weingeist und Aether sind sie leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Chlor zersetzt das Benzidin in wässriger und weingeistiger Lösung; concentrirte Salpetersäure wirkt in der Wärme ebenfalls zersetzend.

Mit Säuren bildet es gut krystallisirende Salze, aus deren Lösungen die kaustischen und kohlensauren Alkalien das Benzidin wieder fällen.

Salpetersaures Benzidin $C_{12}H_{12}N_2, 2\,HCl$. In Wasser und Alkohol leicht, in Aether kaum lösliche Blättchen. Platinchlorid bringt in

der Lösung einen gelben krystallinischen Niederschlag hervor $C_{12}H_{12}N_2$, $2HCl$, $2PtCl_2$, der sich beim Kochen mit Wasser und Weingeist zersetzt.

Salpetersaures Benzidin. Dünne Blättchen.

Schwefelsaures Benzidin $C_{12}H_{12}N_2$, $S_2H_2O_8$. Weisses, aus mikroscopischen Schuppen bestehendes Pulver, das in Wasser und Weingeist wenig löslich ist.

Phosphorsaures Benzidin. Kleine perlglänzende, in Wasser schwer lösliche Schuppen.

Oxalsaures Benzidin $C_{12}H_{12}N_2$, $C_2H_2O_8$. Seidenglänzende, zu Sternen vereinigte Nadeln, in Wasser und Weingeist ziemlich schwer löslich.

Essigsaures Benzidin. In Wasser und Weingeist leicht lösliche Blättchen.

Weinsaures Benzidin. Weisse glänzende, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

§. 682. Diphänin $C_{12}H_{12}N_4$. Binitrazobenzid wird mit Weingeist und Schwefelammonium gekocht, mit verdünnter Salzsäure übersättigt und mit Ammoniak aus dem Filtrat das Diphänin gefällt, welches man durch Umkrystallisiren aus Aether reinigt. Es ist gelb und krystallinisch und löst sich in Salzsäure und Salpetersäure mit rother Farbe; die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen rothen Niederschlag $C_{12}H_{12}N_4$, $2HCl$, $2PtCl_2$; das schwefelsaure Salz ist unlöslich in kaltem Wasser.

Sulfophenylsäure $C_6H_6S_2O_6$ $\left[\begin{matrix}C_6H_5S_2O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2\Big]$.

§. 683. Benzin wird mit englischer Schwefelsäure erwärmt, oder in rauchender Schwefelsäure gelöst, das Gemisch mit Wasser verdünnt, vom ausgeschiedenen Sulfobenzid filtrirt, das Filtrat mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und genau mit Kupfervitriol ausgefällt; die Lösung des sulfophenylsauren Kupferoxyds zerlegt man mit Schwefelwasserstoff.

Die vorsichtig zur Syrupsconsistenz verdunstete Lösung der Säure erstarrt krystallinisch und zersetzt sich in höherer Temperatur. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Nitrosulfophenylsäure. — Die Salze sind sehr beständig und zersetzen sich erst in höherer Temperatur.

Sulfophenylsaures Ammoniak, Kali und Natron krystallisiren leicht; das Barytsalz bildet krystallinische Krusten, das Kalksalz, Zinksalz und Silbersalz sind leicht in Krystallen zu erhalten; das Kupfersalz $C_6H_5CuS_2O_6$ bildet voluminöse Krystalle, die bei 170° ihr Krystallwasser verlieren.

Nitrosulfophenylsäure $C_6H_5(NO_4)S_2O_6$. Das Ammoniaksalz dieser Säure $C_6H_4(NH_4)(NO_4)S_2O_6$ wird durch Schwefelwasserstoff in sulfanilsaures Ammoniak (§. 806) übergeführt.

§. 684. Sulfophenychlorür $C_6H_5S_2O_4Cl$ $\left[\begin{matrix}C_6H_5S_2O_4\\Cl\end{matrix}\right\}\Big]$. Man destillirt ein sulfophenylsaures Salz mit Phosphoroxychlorid. Benzin wird mit einem gleichen Vol. Schwefelsäure bis zur Lösung erwärmt, die Mischung mit Wasser verdünnt, mit Kreide neutralisirt, das Filtrat mit der genau hinreichenden Menge Sodalösung ausgefällt und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne gebracht. Man destillirt dann das bei 150° getrocknete Natronsalz

mit Phosphoroxychlorid und scheidet aus dem Uebergehenden durch Destillation mit eingesenktem Thermometer den bei 254° siedenden Theil. — Farbloses, das Licht stark brechendes Oel, von 1,378 spec. Gew.; an der Luft raucht es, riecht stark, etwas nach Bittermandelöl und siedet bei 254°. Von Alkohol wird es leicht, von Wasser nicht gelöst und kaum zersetzt; die fixen Alkalien zersetzen es rasch. Mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak bildet es Salmiak und Sulfophenylamid.

§. 685. Sulfophenylamid $€_6 H_7 N S_2 O_4 \left[N \begin{cases} €_6 H_5 S_2 O_4 \\ H \\ H \end{cases} \right]$.

Gepulvertes kohlensaures Ammoniak übergiesst man mit Sulfophenylchlorür und erwärmt, bis der Geruch nach letzterem verschwunden ist; man wäscht das Product mit kaltem Wasser und krystallisirt das zurückbleibende Sulfophenylamid aus heissem Alkohol um. — Blättchen, die sich in Alkohol und heissem Ammoniak, aber nicht in Wasser lösen.

Silbersulfophenylamid $N \begin{cases} €_6 H_5 S_2 O_4 \\ Ag \\ H \end{cases}$. Weisser krystallinischer Niederschlag, welchen Silberlösung in einer mit Ammoniak versetzten weingeistigen Lösung des Sulfophenylamids hervorbringt.

Bisulfophenylamid $N \begin{cases} €_6 H_5 S_2 O_4 \\ €_6 H_5 S_2 O_4 \\ H \end{cases}$. Vorige Verbindung wird mit Sulfophenylchlorür gelinde erwärmt und das Product in Aether gelöst, der es beim Verdunsten krystallinisch abscheidet.

Succinylsulfophenylazotür $N \begin{cases} €_6 H_5 S_2 O_4 \\ €_4 H_4 O_4 \end{cases}$. Auf Sulfophenylamid lässt man Chlorsuccinyl einwirken. Die Verbindung krystallisirt aus Weingeist in schönen Nadeln.

§. 686. Sulfobenzid $€_{12} H_{10} S_2 O_4$. Benzin wird mit Schwefelsäureanhydrid zusammengebracht, die dicke Masse mit vielem Wasser verdünnt und das ungelöst bleibende krystallinische Sulfobenzid nach dem Auswaschen aus Aether umkrystallisirt oder destillirt. — Es schmilzt bei 100°, siedet über 360°, löst sich in Weingeist, Aether und den concentrirten Säuren, nicht in Wasser und den wässrigen Alkalien. Von Chlor und Brom wird es erst in der Hitze zersetzt, wobei ersteres Benzintrichlorür bildet. Heisse concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in Sulfophenylsäure. Heisse Salpetersäure scheint es in eine Nitroverbindung überzuführen. Weingeistiges Kali ist selbst bei 170° ohne Einwirkung.

§. 687. Bithiobenzinsäure $€_6 H_8 N_2 S_4 O_{12} \left[€_6 H_6 N_2 S_4 \begin{matrix} O_8 \\ H_2 \end{matrix} \Big\} O_4 ? \right]$.

Binitrobenzin wird mit schwefligsaurem Ammoniak und absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak — um frei werdende schweflige Säure, welche zersetzend wirkt, zu binden — so lange zum Sieden erhitzt, bis eine Probe durch Wasser sich nicht mehr trübt, dann nach längerem Stehen vom ausgeschiedenen schwefligsauren Ammoniak filtrirt, und unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak zur öligen Consistenz verdunstet; es scheiden sich nach längerer Zeit harte Nadeln ab, die mit einer Mischung von Aether und absolutem Alkohol gewaschen werden. (Wendet man mit Nitrobenzin vermengtes Binitrobenzin bei dieser Operation an, so scheiden sich mit den Nadeln gleichzeitig feine weiche Blättchen ab ($€_6 H_{10} N_2 S_2 O_6$?), die aber an der Luft in der Mutterlauge wieder zerfliessen). Die Nadeln sind bithiobenzinsaures Ammoniak $€_6 H_6 (NH_4)_2 N_2 S_4 O_{12}$, das in Wasser und wässrigem Weingeist leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer und in Aether nicht löslich ist. Die

Bithiobenzinsäure lässt sich daraus durch Salzsäure nicht ohne Zersetzung abscheiden; beim Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure tritt ein stechendes und zugleich süss riechendes Gas auf; Chlor bildet einen braunen harzigen Körper und Chloranil. Alle Salze der Bithiobenzinsäure sind leicht löslich.

Das Barytsalz $C_6 H_6 Ba_2 N_2 S_4 O_{12}$, durch Kochen des Ammoniaksalzes mit Barytwasser dargestellt, scheidet sich beim Eindampfen der Lösung in krystallinischen Krusten ab; in Alkohol und Aether ist es unlöslich.

Aus salpetersaurem Silberoxyd scheidet das Ammoniaksalz nach einiger Zeit metallisches Silber, aus Sublimatlösung fällt es Calomel, blaue Kupfervitriol- und Kupferchloridlösungen werden grün gefärbt.

Phenylalkohol (Phenylsäure, Carbolsäure) $C_6 H_6 O_2$.

§. 688. Er findet sich im Harn der Pferde, Kühe und Menschen, im Castoreum, bildet sich bei trockner Destillation der Steinkohlen, des Holzes, der Knochen, des Benzoëharzes, des Harzes von Xanthorrhaea hastilis, des chromsauren Pelosins, des benzoësauren Kupferoxyds, der Chinasäure, der Salicylsäure und des Salicins, namentlich wenn diese beiden nach dem Mischen mit Kalk erhitzt werden,

$$\underset{\text{Salicylsäure}}{C_7 H_6 O_6} = CO_4 + \underset{\text{Phenylalkohol}}{C_6 H_6 O_2};$$

geringe Mengen bilden sich beim Durchleiten der Dämpfe von Alkohol oder Essigsäure durch ein rothglühendes Rohr.

Der zwischen 150° und 200° siedende Theil des Steinkohlentheers wird mit gesättigter Kalilauge und Kalihydrat vermischt, der gebildete Krystallbrei in heissem Wasser gelöst, das sich erhebende Oel entfernt und die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt; den sich abscheidenden Phenylalkohol rectificirt man nach dem Entwässern mit Chlorcalcium mehreremals. — Das im Handel vorkommende Kreosot ist häufig aus Steinkohlentheer bereitet und besteht zum grössten Theil aus Phenylalkohol; bringt man in den zwischen 186° und 188° siedenden Theil einige Krystalle des reinen Phenylhydrats, so setzen sich schöne Krystalle in grosser Menge ab, von welchen man die Mutterlauge abgiesst.

Bei gewöhnlicher Temperatur besteht der vollkommen trockene Phenylalkohol aus langen Nadeln — die geringste Menge Feuchtigkeit hindert die Krystallisation — welche bei 34° bis 35° schmelzen und bei 184° sieden. Er riecht eigenthümlich nach Rauch und wirkt ätzend; das spec. Gew. ist 1,065; in Wasser ist er wenig, in Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure sehr leicht löslich.

Der Phenylalkohol lässt sich über geschmolzener Phosphorsäure ohne Veränderung destilliren. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich unter Wärmeentwickelung und Bildung von Phenylschwefelsäure.

Wässrige Chromsäure schwärzt ihn. Wird er auf Bleisuperoxyd getropft, so wird Wärme frei und heisses Wasser zieht eine Blei haltende Materie aus. Beim Kochen reducirt er Quecksilberoxyd und fällt aus Silberlösung metallisches Silber. Mit concentrirter Salpetersäure zusammengebracht tritt lebhafte Reaction ein und es entsteht Trinitrophenylalkohol (§. 693). Verdünntere Salpetersäure bildet Nitro- (§. 691) und Binitrophenylalkohol (§. 692).

Chlor und Brom bilden mit dem Phenylalkohol Substitutionsproducte. Salzsäure und chlorsaures Kali verwandeln ihn erst in Trichlorphenylalkohol (§. 689), dann in Chloranil.

Phosphorchlorid verwandelt den Phenylalkohol in Phenylchlorür (§. 715) und in Phosphorsäure-Phenyläther (§. 711). Phosphorchlorür scheint Benzin zu bilden. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Jod und Phosphor scheint Phenyljodür zu entstehen.

Chlorverbindungen der Säureradicale (Chloracetyl, Chlorbenzoyl) bilden mit dem Phenylalkohol zusammengesetzte Phenyläther (Essigsäure-, Benzoësäure-Phenyläther).

Kalium entwickelt Wasserstoff aus dem Phenylalkohol und es scheiden sich Nadeln von Kaliumphenylat (carbolsaurem Kali) ab; festes Kali bildet dieselbe Verbindung, Kalilauge löst den Phenylalkohol. Er wird nicht verändert bei Destillation mit überschüssigem Kali, Kalk oder Baryt.

Ammoniakgas wird vom Phenylalkohol absorbirt und beim Erhitzen der Lösung im zugeschmolzenen Rohre auf 300° entsteht Anilin; dasselbe bildet sich auch bei monatlangem Stehen der Lösung des Phenylalkohols in ammoniakhaltigem Weingeist:

$$\underset{\text{Phenylalkohol.}}{C_6 H_6 O_2} + N H_3 = 2 H O + \underset{\text{Anilin.}}{C_6 H_7 N.}$$

Der Phenylalkohol greift die Haut an, tödtet Pflanzen und kleine Thiere und verbindet sich mit thierischen Substanzen, welche dadurch vor Fäulniss geschützt werden. Wird ein Fichtenspan erst in eine wässrige Lösung des Phenylalkohols, dann in Salzsäure getaucht und in die Sonne gelegt, so färbt er sich blau. — Behandelt man etwas Phenylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure, verdünnt darauf mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Baryt und filtrirt, so wird das Filtrat auf Zusatz von Eisenchloridlösung schön blau gefärbt.

Kaliumphenylat (Carbolsaures Kali). Farblose, in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche Nadeln, die aus Phenylalkohol und Kalium oder Kalihydrat sich bilden; bei trockner Destillation geht Phenylalkohol über, der auch beim Kochen der Lösung entweicht. Trocknes kohlensaures Kali wird vom Phenylalkohol gelöst, ohne dass selbst in der Wärme Kohlensäure entweicht.

Bariumphenylat (Carbolsaurer Baryt) $C_6 H_5 Ba O_2 + 3$ aq. Barytwasser wird mit Phenylalkohol gekocht und die Lösung im Vacuum verdunstet; das Salz scheidet sich in Krystallrinden ab.

Calciumphenylat (Carbolsaurer Kalk). Kalkmilch bildet mit Phenylalkohol einen klaren Syrup, aus welchem Weingeist Krystallkörner fällt.

Bleiphenylat (Carbolsaures Bleioxyd). Aus der wässrigen Lösung des Phenylalkohols fällt basisch essigsaures Bleioxyd einen käsigen, bei 138° zusammenbackenden, bei 200° schmelzenden und in stärkerer Hitze Phenylalkohol entwickelnden Niederschlag. Die weingeistige Lösung des Phenylalkohols mit basisch essigsaurem Bleioxyd so lange vermischt, als der Niederschlag wieder verschwindet, setzt beim freiwilligen Verdunsten ein in Weingeist lösliches, durch Wasser in Phenylalkohol und eine basische Verbindung sich zerlegendes Oel ab. — Bleioxyd bildet mit kochendem Phenylalkohol eine dicke Flüssigkeit, welche mit 1 Tropfen Weingeist zu einer weissen Masse erstarrt und sich etwas in kochendem Weingeist löst.

Chlorsubstitutionsproducte des Phenylalkohols.

§. 689. Bichlorphenylalkohol $\text{C}_6 \text{H}_4 \text{Cl}_2 \text{O}_2$. Er entsteht bei schwächerer Einwirkung des Chlors auf Phenylalkohol oder bei Destillation der Bichlorsalicylsäure mit Sand, und ist ein eigenthümlich riechendes, unzersetzt destillirendes Oel, das sich leicht in Weingeist und Aether, nicht in Wasser löst. Durch Chlor wird es in Triphenylalkohol, durch kochende Salpetersäure in sehr flüchtige Nadeln verwandelt; mit wässrigem Ammoniak entsteht eine in Wasser lösliche Krystallmasse, welche an der Luft das Ammoniak wieder verliert.

Trichlorphenylalkohol $\text{C}_6 \text{H}_3 \text{Cl}_3 \text{O}_2$. Auf Phenylalkohol*) lässt man anhaltend Chlor einwirken, oder kurze Zeit Salzsäure und chlorsaures Kali, oder zersetzt Anilin, Saligenin oder Indigo bei Gegenwart von Wasser durch Chlor. — Den unreinen Trichlorphenylalkohol löst man in heissem Ammoniak, filtrirt und zerlegt die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle der Ammoniakverbindung, nachdem sie wieder in Wasser gelöst sind, durch Salzsäure; der voluminöse Niederschlag wird gewaschen und destillirt.

Weisse, seidenglänzende Nadeln, die durchdringend und unangenehm riechen, bei 58° (44°) schmelzen, bei 156° (250°) unzersetzt destilliren, sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen lösen; auch von warmer rauchender Schwefelsäure werden sie aufgenommen.

Von Chlor wird der Trichlorphenylalkohol in der Wärme schwierig in Quintichlorphenylalkohol, von Salzsäure und chlorsaurem Kali in Chloranil, von starker, kochender Salpetersäure unter heftigem Schäumen in goldgelbe, geruchlose, leicht schmelz- und sublimirbare Schuppen verwandelt.

Er röthet Lackmus und bildet mit den Basen Salze, die bei der Destillation Trichlorphenylalkohol geben und Kohle und ein Chlormetall hinterlassen.

Ammoniakverbindung $\text{C}_6 \text{H}_2 (\text{NH}_4) \text{Cl}_3 \text{O}_2$. Nadeln, die schwer in kaltem, leicht in heissem und in weingeisthaltigem Wasser löslich sind, in Sonnenwärme sublimiren, aber bei trockner Destillation sich theilweise zersetzen.

Die Kali- und Natronverbindung sind leicht lösliche Nadeln.

Die Barytverbindung $\text{C}_6 \text{H}_2 \text{Ba} \text{Cl}_3 \text{O}_2$ wird aus einer concentrirten Chlorbariumlösung durch das Ammoniaksalz in der Kälte als Gallerte, in der Hitze in seidenglänzenden Nadeln gefällt; in Wasser ist sie wenig löslich.

Das Ammoniaksalz fällt Chlorcalcium, Alaun, Bleizucker, Eisenoxydulsalze weiss, Eisenoxydsalze röthlich, Kupferoxydsalze braunroth, Sublimat gelbweiss, Silberlösung gelb ($\text{C}_6 \text{H}_2 \text{Ag} \text{Cl}_3 \text{O}_2$).

*) Bei der Darstellung aus rohem Phenylalkohol entsteht zugleich Chloralbin $\text{C}_6 \text{H}_6 \text{Cl}_2$, weisse biegsame Nadeln, die ungelöst bleiben, wenn man den unreinen Trichlorphenylalkohol in Ammoniak, Alkohol oder Aether löst; sie schmelzen bei 130° und sind unzersetzt sublimirbar.

Quintichlorphenylalkohol $\mathrm{C_6\,H\,Cl_5\,O_2}$. Chlor lässt man auf die alkoholische Lösung des Trichlorphenylalkohols oder des Chlorisatin oder Bichlorisatin einwirken.

Weisse rhombische Säulen, dem Trichlorphenylalkohol ähnlich riechend, aber weniger schmelzbar und flüchtig als dieser und bei Destillation mit Wasser sublimirend.

Die Ammoniakverbindung bildet zusammengehäufte, in Wasser wenig lösliche Blättchen.

Die Kaliverbindung krystallisirt in rhombischen Säulen und Nadeln. Die Lösung derselben fällt Kalk- und Magnesiasalze nicht, Chlorbarium, Bleizucker, salpetersaures Quecksilberoxydul weiss, Eisenoxydul und Eisenoxydsalze braunweiss, Kobaltlösung röthlich, Nickellösung grünlich, Kupfervitriol dunkelpurpurviolett, Sublimat gelbweiss, Silberlösung gelb ($\mathrm{C_6\,Cl_5\,Ag\,O_2}$).

Bromsubstitutionsproducte des Phenylalkohols.

§. 690. Bromphenylalkohol $\mathrm{C_6\,H_5\,Br\,O_2}$. Farbloses Oel, bei Destillation der Bromsalicylsäure mit Sand oder Baryt entstehend.

Bibromphenylalkohol $\mathrm{C_6\,H_4\,Br_2\,O_2}$. In der Kälte erstarrendes Oel; bildet sich bei Destillation der Bibromsalicylsäure mit Sand oder Baryt.

Tribromphenylalkohol $\mathrm{C_6\,H_3\,Br_3\,O_2}$. Brom lässt man auf Phenylalkohol einwirken, oder destillirt die Tribromsalicylsäure mit Sand oder Baryt, oder man behandelt Indigo bei Gegenwart von Wasser mit Brom, destillirt und rectificirt das Uebergehende zum zweiten Male mit Kali, wobei die Kaliverbindung des Tribromphenylalkohols zurückbleibt.

Dem Trichlorphenylalkohol ähnlich riechende farblose Nadeln, aber weniger löslich in Alkohol als jene; sie sind schmelzbar und unzersetzt destillirbar; beim Kochen mit Salpetersäure geben sie Pikrinsäure.

Die Ammoniakverbindung krystallisirt in Nadeln; die Lösung derselben fällt concentrirte Chlorbarium- und Chlorcalciumlösung in Nadeln, Bleizucker weiss, essigsaures Kupferoxyd rothbraun und Silberlösung gelb.

Nitroverbindungen des Phenylalkohols.

§. 691. Nitrophenylalkohol $\mathrm{C_6\,H_5\,(N\,O_4)\,O_2}$. Er entsteht aus Phenylalkohol und Salpetersäure, bei Behandlung des Anilins mit Salpetersäure und arseniger Säure und beim Durchleiten von Stickoxyd durch eine Lösung des Anilins in stärkerer Salpetersäure. —

Er ist ein schön krystallisirender Körper.

Bichlornitrophenylalkohol $\mathrm{C_6\,H_3\,Cl_2\,(N\,O_4)\,O_2}$. Unreiner Phenylalkohol wird erst mit Chlor, dann mit Salpetersäure behandelt, mit verdünntem Ammoniak neutralisirt und heiss filtrirt; das Filtrat zersetzt man mit

Salpetersäure und krystallisirt den gefällten Bichlornitrophenylalkohol aus Weingeist um. —

Schöne gelbe Prismen, in Wasser und in kochendem Alkohol und Aether löslich; beim raschen Erhitzen im verschlossenen Gefässe zersetzen sie sich unter Feuererscheinung.

Die Salze gleichen dem pikrinsauren Salze.

Die Ammoniakverbindung bildet orangefarbne Prismen, welche bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren.

Die Kaliverbindung $\text{€}_6\,\text{Ħ}_2\,K\,\text{€l}_2\,(\text{Ŋ}\,O_4)\,O_2$. Besteht aus glänzenden, roth und gelb erscheinenden Blättchen.

Bijodnitrophenylalkohol $\text{€}_6\,\text{Ħ}_3\,J_2\,(\text{Ŋ}\,O_4)\,O_2$ entsteht bei Behandlung der Nitrosalicylsäure erst mit Jod und darauf mit Kalilauge.

§. 692. Binitrophenylalkohol $\text{€}_6\,\text{Ħ}_4\,(\text{Ŋ}\,O_4)_2\,O_2$. Diese Verbindung wird bei schwächerer Einwirkung der Salpetersäure auf Phenylalkohol und beim Kochen des Binitranisols (§. 700) mit weingeistigem Kali erhalten. Man fügt zu Phenylalkohol so lange in kleinen Portionen Salpetersäure als noch Aufbrausen erfolgt, wäscht darauf das Product mit wenig Wasser, kocht mit verdünntem Ammoniak aus und filtrirt noch heiss; man löst den nach 24 Stunden gebildeten Absatz von unreinem Ammoniaksalz in heissem Wasser, krystallisirt ihn mehrmals aus Wasser um und zersetzt ihn endlich mit Salpetersäure. Der abgeschiedene Binitrophenylalkohol wird aus Weingeist umkrystallisirt.

Blass braungelbe Säulen, die bei 114^0 schmelzen, in kleinen Mengen unzersetzt destilliren und bei raschem Erhitzen verpuffen; sie lösen sich kaum in kaltem, wenig in kochendem Wasser, leicht in Weingeist und Aether; sie schmecken bitter und färben die Haut und thierische Gewebe gelb.

Der Binitrophenylalkohol wird durch kochende Salpetersäure in Pikrinsäure, durch Salzsäure und chlorsaures Kali in der Wärme in Chloranil, durch Brom in Brombinitrophenylalkohol verwandelt. (Chlor scheint nicht einzuwirken.) In warmer englischer Schwefelsäure löst er sich reichlich und wird durch Wasser wieder daraus gefällt, in warmer rauchender Schwefelsäure löst er sich und entwickelt dann reichlich Gas. Mit verdünnter Schwefelsäure und Zink zusammengebracht entsteht eine rosenrothe, durch überschüssiges Ammoniak sich grün färbende Flüssigkeit; bei Digestion mit Eisenvitriollösung und Baryt entsteht gleichfalls eine blutrothe Flüssigkeit und beim gelinden Erwärmen mit wässrigem Schwefelammonium bildet sich eine fast schwarze Flüssigkeit, aus der beim Erkalten schwarzbraune Nadeln von Nitrophenaminsäure (§. 694) anschiessen.

Phosphorchlorid bildet mit dem Binitrophenylalkohol Salzsäure, Phosphoroxychlorid und Binitrophenylchlorür. (§. 717.)

Chlorbenzoyl entwickelt Salzsäure und es entsteht Benzoësäure-Binitrophenyläther.

Die Salze des Binitrophenylalkohols sind gelb oder morgenroth, krystallisirbar, löslich in Wasser, färben thierische Gewebe gelb, ver-

puffen sehr schwach beim Erhitzen und aus ihren Lösungen wird durch Mineralsäuren der Binitrophenylalkohol abgeschieden.

Die Ammoniakverbindung schiesst aus kochendem Wasser in gelben, seidenglänzenden, langen feinen Nadeln an, giebt bei der Sublimation Blättchen und löst sich wenig in Wasser, noch weniger in Weingeist.

Die Kaliverbindung $C_6 H_3 K (NO_4)_2 O_2 + aq.$ bildet gelbe, glänzende, sechsseitige Nadeln, die unter 100° undurchsichtig werden und zerfallen, in stärkerer Hitze schmelzen und verpuffen, sich wenig in kaltem Wasser und Weingeist, mehr in heissem Weingeist lösen.

Die Natronverbindung besteht aus gelben, ziemlich löslichen Nadeln.

Die Barytverbindung $C_6 H_3 Ba (NO_4)_2 O_2 + 5 aq.$ bildet morgenrothe, dicke, sechsseitige Säulen, die bei 100° das Krystallwasser verlieren. Die Lösung des Ammoniaksalzes scheidet aus heisser, concentrirter Chlorstrontiumlösung seidenglänzende Nadeln, aus Chlorcalciumlösung Körner, die aus concentrisch vereinigten Nadeln bestehen, und aus Alaunlösung Nadeln ab. Magnesia-, Mangan-, Kadmium-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Quecksilberoxydlösungen werden nicht gefällt. Die Kobaltverbindung besteht aus braungelben Säulen, die Kupferverbindung aus gelben Nadeln, deren Lösung mit Ammoniak versetzt in Wasser wenig lösliche, gelbe Nadeln absetzt. Die Ammoniakverbindung bringt in heisser verdünnter Bleizuckerlösung einen gelben, stark verpuffenden Niederschlag hervor. Die heisse weingeistige Lösung des Binitrophenylalkohols mit weingeistiger Bleizuckerlösung vermischt setzt gelbe, zu kleinen Kugeln vereinigte Nadeln [$C_6 H_3 Pb (NO_4)_2 O_2, PbO + 4 aq.$] ab. In Silberlösung entsteht durch die Ammoniakverbindung ein rothgelber Niederschlag, oder es scheiden sich aus verdünnteren Lösungen nach einiger Zeit Nadeln ab.

Brombinitrophenylalkohol $C_6 H_3 Br (NO_4)_2 O_2$. Brom wird mit Binitrophenylalkohol erwärmt, das Product in kochendem Aether gelöst und die Lösung der Verdunstung überlassen. — Gelbe, durchsichtige Säulen (aus Aether) oder Nadeln (aus kochendem Wasser oder Weingeist), die bei etwa 110° schmelzen und in stärkerer Hitze zum Theil unzersetzt sublimiren; in heissem Wasser sind sie wenig, leichter in heissem Alkohol und noch leichter in Aether löslich; sie färben die Haut gelb.

Durch Chlor wird der Brombinitrophenylalkohol selbst in der Wärme nur wenig zersetzt, von kochender Salpetersäure wird er in Pikrinsäure verwandelt, in warmer Schwefelsäure löst er sich, zersetzt sich aber beim Erhitzen der Lösung. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenvitriol und Kalk eine blutrothe Flüssigkeit.

Die Salze des Brombinitrophenylalkohols sind gelb oder roth, krystallisiren gut, verpuffen beim Erhitzen, lösen sich meistens in Wasser und aus der Lösung scheiden Mineralsäuren den Brombinitrophenylalkohol wieder ab.

Die Ammoniakverbindung besteht aus gelben, achtseitigen Nadeln, die beim Erhitzen grösstentheils unzersetzt sublimiren.

Das Kalisalz krystallisirt in gelben, seidenglänzenden, in Wasser und Weingeist wenig löslichen Nadeln.

Das Barytsalz $C_6 H_2 Ba Br (NO_4)_2 O_2 + 4 aq.$ ist gelb, nach dem Verlust des Krystallwassers roth, krystallisirt in Nadeln und löst sich leicht in Wasser.

Das Kalksalz krystallisirt in gelben langen Blättern. Die verdünnten

Lösungen der Ammoniakverbindung und des Bleizuckers heiss vermischt geben einen gelben Niederschlag und die davon abgegossene Flüssigkeit setzt blassgelbe Nadeln ab; in concentrirten Lösungen entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag.

Kadmium-, Kobalt-, Nickel-, Kupferlösungen geben erst nach Ammoniakzusatz mit der Ammoniakverbindung nadelförmige Niederschläge; in Silberlösung entsteht ein gelber durchscheinender Niederschlag.

§. 693. **Trinitrophenylalkohol, Trinitrocarbolsäure, Pikrinsäure.** $C_6 H_3 (N O_4)_3 O_2$. Er bildet sich beim Kochen des Phenylalkohols, des Salicins, Saligenins, der salicyligen Säure, Salicylsäure, des Phloridzins, des Indigos, Cumarins, der Aloe, des Benzoëharzes, des Harzes von Xantorrhaea hastilis, der Seide mit Salpetersäure und beim Kochen von Trinitranisol mit Kalilauge. — Phenylalkohol wird anhaltend mit Salpetersäure gekocht, die beim Erkalten sich abscheidende Pikrinsäure mit wenig Wasser gewaschen, in Ammoniak gelöst und das Ammoniaksalz durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist gereinigt; mit Salpetersäure scheidet man aus dem Salze die Pikrinsäure ab.

Hellgelbe, sehr glänzende Blättchen, die bei vorsichtigem Erhitzen schmelzen und sublimiren, bei raschem Erhitzen verpuffen, bei 5^0 in 160 Thl., bei 20^0 in 81 Thl. und bei 77^0 in 26 Thl. Wasser löslich sind; in Alkohol und Aether lösen sie sich leicht; die Lösung ist gelb, schmeckt bitter und röthet Lackmus.

Bei mehrtägigem Behandeln der heissen wässrigen Lösung mit Chlor, oder beim Erhitzen mit Chlorkalk, oder mit chlorsaurem Kali und Salzsäure oder Königswasser entstehen Chloranil und Chlorpikrin (§. 190). Brom bildet bei gleicher Behandlung Bromanil und Brompikrin. Phosphorchlorid verwandelt die Pikrinsäure in Pikrylchlorür. In heisser Schwefelsäure löst sich die Pikrinsäure und wird durch Wasser wieder gefällt; auch in Salpetersäure ist sie reichlich löslich. Wird sie mit Braunstein und Schwefelsäure erwärmt, so treten salpetrige Dämpfe auf. —

Concentrirte Kalilauge entwickelt beim Kochen mit Pikrinsäure Ammoniak und es entsteht eine braune Lösung, aus welcher kochender Weingeist ein gelbes in Nadeln krystallisirendes Salz zieht; auch bei anhaltendem Kochen mit kaustischem Baryt wird sie zersetzt.

Die Pikrinsäure wird bei Digestion mit Schwefelammonium oder mit Eisenvitriol und überschüssigem Kalk in Pikraminsäure (§. 695) verwandelt.

Mit Chlorbenzoyl entwickelt sie in der Wärme Salzsäure und es entsteht Benzoësäure-Trinitrophenyläther.

Man wendet sie zum Gelbfärben der Seide an.

Die pikrinsauren Salze sind gelb, krystallisirbar und verpuffen beim Erhitzen.

Pikrinsaures Ammoniak $C_6 H_2 (N H_4) (N O_4)_3 O_2$. Leicht in Wasser, schwierig in Alkohol lösliche Prismen.

Pikrinsaures Kali $C_6 H_2 K (N O_4)_3 O_2$. Glänzende Nadeln, beim Erhitzen und unter dem Hammer verpuffend, in 260 Thl. Wasser von 15^0, in 14 Thl. kochendem Wasser und nicht in Weingeist löslich.

Pikrinsaures Natron. In 10 bis 14 Thl. Wasser von 15° lösliche Nadeln.

Pikrinsaurer Baryt $C_6 H_2 Ba (N O_4)_3 O_2 + 5$ aq. In Wasser leicht lösliche vierseitige Säulen oder breite Blätter.

Pikrinsaurer Strontian $C_6 H_2 Sr (N O_4)_3 O_2 + 5$ aq. In Wasser leicht, in absolutem Alkohol wenig ösliche harte, glänzende Krystalle.

Pikrinsaurer Kalk. Säulen, die sich in Wasser leichter als das Baryt- und Strontiansalz lösen.

Pikrinsaure Magnesia. Leicht in Wasser lösliche lange, platte Nadeln.

Pikrinsaures Manganoxydul $C_6 H_2 Mn (N O_4)_3 O_2 +$ aq. (bei 130°) und + 5 aq. (lufttrocken). Braune Krystalle.

Pikrinsaures Zinkoxyd $C_6 H_2 Zn (N O_4)_3 O_2 + 5$ aq. (im Vacuum getrocknet). Schön gelbe, in Weingeist reichlich lösliche Krystalle.

Pikrinsaures Nickeloxyd $C_6 H_2 Ni (N O_4)_3 O_2 + 8$ aq. Grüne, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, die über Schwefelsäure 3 Aeq. Wasser verlieren und braun werden.

Pikrinsaures Kobaltoxyd $C_6 H_2 Co (N O_4)_3 O_2 + 5$ aq. Dunkelbraune Nadeln.

Pikrinsaures Kupferoxyd $C_6 H_2 Cu (N O_4)_3 O_2 + 5$ aq. Kleine grüne, glänzende Nadeln.

Pikrinsaures Bleioxyd $C_6 H_2 Pb (N O_4)_3 O_2 +$ aq. Es scheidet sich in braunen Nadeln aus dem heissen Gemisch von pikrinsaurem Kali und schwach angesäuertem Bleizucker ab. Aus einer kalten Bleizuckerlösung fällt pikrinsaures Ammoniak gelbe Blättchen von der Zusammensetzung $C_6 H_2 Pb (N O_4)_3 O_2, Pb O +$ aq. Fügt man der Mischung noch Ammoniak hinzu, so fallen schöne hellgelbe, glänzende Schuppen $C_6 H_2 Pb (N O_4)_3 O_2, 2 Pb O + 3$ aq. Dieselbe Verbindung ohne Krystallwasser scheidet sich als gelbrothes Krystallpulver ab, wenn kochende und mit wenig Ammoniak versetzte Bleizuckerlösung mit pikrinsaurem Kali gefällt wird. Wird eine kochende Bleizuckerlösung mit pikrinsaurem Ammoniak und Ammoniak versetzt, so scheidet sich ein dunkelgelbes Pulver $C_6 H_2 Pb (N O_4)_3 O_2, 4 Pb O$ ab. Eine Verbindung von pikrinsaurem mit essigsaurem Bleioxyd $C_6 H_2 Pb (N O_4)_3 O_2, C_2 H_3 Pb O_4 + 4$ aq. setzt sich in hellgelben Tafeln beim Erkalten einer heissen Mischung von pikrinsaurem Kali und überschüssigem Bleizucker ab; an der Luft verlieren die Krystalle Essigsäure.

Pikrinsaures Silberoxyd $C_6 H_2 Ag (N O_4)_3 O_2$. Gelbe, strahlig vereinigte Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen.

Pikrinsaures Quecksilberoxydul besteht aus kleinen gelben Säulen, die sich beim Erkalten einer heissen Mischung von pikrinsaurem Kali und salpetersaurem Quecksilberoxydul absetzen.

Die aus dem Trinitranisol durch Kochen mit Kali dargestellte Säure ist **Pikranissäure** genannt und soll nur isomerisch, nicht identisch mit der Pikrinsäure sein. Sie soll Verschiedenheit in der Krystallform, der Schmelzbarkeit und in dem Ansehen und der Löslichkeit einiger Salze zeigen.

§. 694. **Nitrophenaminsäure** $C_{12} H_{12} (N O_4)_2 N_2 O_4 + 4$ aq. Die Ammoniakverbindung des Binitrophenylalkohols wird mit einer Schwefelammoniumlösung gelinde erwärmt, es tritt lebhafte Reaction ein und es setzen sich grosse braunschwarze Krystalle beim Erkalten ab, die man aus heissem Wasser umkrystallisirt:

$$\underset{\text{Binitrophenylalkohol}}{2\, C_6 H_4 (N O_4)_2 O_2} + 12\, H S = \underset{\text{Nitrophenaminsäure}}{C_{12} H_{12} (N O_4)_2 N_2 O_4} + 8\, H O + 12\, S.$$

Braunschwarze Nadeln, die ein gelbes Pulver geben, zwischen 100° und 110° das Krystallwasser verlieren, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol

und Aether leicht löslich sind. Beim Erhitzen schmelzen sie erst und zersetzen sich dann.

In Ammoniak löst sich die Säure mit rother Farbe, beim Verdunsten der Lösung entweicht das Ammoniak und Krystalle der Säure schiessen an.

Das Kalisalz $C_{12} H_{11} K (N O_4)_2 N_2 O_4$. Kleine rothe Krystallwarzen, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Das Barytsalz bildet schwer lösliche, rothbraune Nadeln.

Das Kalksalz besteht aus kleinen Nadeln.

Das Kupfersalz ist ein grüngelblicher, das Bleisalz ein brauner Niederschlag. Das Silbersalz $C_{12} H_{11} Ag (N O_4)_2 N_2 O_4$ setzt sich aus den heissen Lösungen in gelbbraunen Blättchen ab.

§. 695. Pikraminsäure $C_6 H_5 (N O_4)_2 N O_2$. In eine weingeistige Lösung der Pikrinsäure leitet man Schwefelwasserstoff; die Flüssigkeit färbt sich intensiv roth und setzt rothe Krystalle von pikraminsaurem Ammoniak ab, aus deren Lösung Essigsäure die Pikraminsäure ausscheidet.

Granatrothe, glänzende Nadeln und Tafeln, die ein orangerothes Pulver geben, in Wasser selbst beim Kochen fast unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind; sie schmelzen bei 165° und zersetzen sich bei stärkerem Erhitzen.

Von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure wird die Pikraminsäure ohne Zersetzung gelöst, concentrirte Schwefelsäure zerlegt sie in der Wärme und von concentrirter Salpetersäure wird sie zu einer gelben Flüssigkeit gelöst, die Pikrinsäure zu enthalten scheint. — Die Lösung des pikraminsauren Ammoniaks in Wasser setzt beim Einleiten von Chlor einen gelben, pulverigen Körper ab.

Die Salze der Pikraminsäure krystallisiren.

Pikraminsaures Ammoniak $C_6 H_4 (N H_4) (N O_4)_2 N O_2$. Dunkel orangerothe Tafeln, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; die wässrige Lösung zersetzt sich bei anhaltendem Kochen und lässt ein braunes Pulver fallen; die Krystalle verlieren bei 135° Ammoniak, schmelzen bei 165° und zersetzen sich in höherer Temperatur.

Pikraminsaures Kali $C_6 H_4 K (N O_4) N O_2$. Rothe Tafeln, in Wasser ziemlich, in Alkohol wenig löslich, in höherer Temperatur schwach verpuffend.

Pikraminsaurer Baryt $C_6 H_4 Ba (N O_4)_2 N O_2$. Rothe Nadeln, zu kleinen Gruppen vereinigt, die in Wasser und Alkohol wenig löslich sind; sie detoniren über 200°.

Pikraminsaures Kupferoxyd $C_6 H_4 Cu (N O_4)_2 N O_2$. Grüngelber, amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in den Säuren und in Ammoniak.

Pikraminsaures Bleioxyd. Orangefarbenes Pulver, löslich in Wasser, Ammoniak und den Säuren, unlöslich in Alkohol; es detonirt in der Hitze und durch den Schlag.

Pikraminsaures Silberoxyd $C_6 H_4 Ag (N O_4)_2 N O_2$. Rother, amorpher Niederschlag, nur löslich in Alkohol und kaltem Wasser, durch heisses Wasser zersetzt werdend; bei 140° fängt er an sich zu zersetzen, und bei 165° schmilzt er.

Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Eisensalze werden nicht durch lösliche pikraminsaure Salze gefällt, in Quecksilbersalzen wird ein rother, in Säuren löslicher Niederschlag hervorgebracht.

Aether des Phenylalkohols (Carbolsäureäther).

§. 696. Sie bilden sich durch doppelte Zersetzung des Kaliumphenylats mit Jodmethyl, -äthyl und -amyl, oder des Kaliumphenylats mit den ätherschwefelsauren Salzen; auch bei der Destillation der Salicylsäureäther mit kaustischem Baryt.

$$\underset{\text{Salicylsäure}}{C_7H_6O_6} = CO_4 + \underset{\text{Phenylalkohol.}}{C_6H_6O_2}$$

$$\underset{\text{Salicylsäure-Methyläther.}}{C_7H_5(CH_3)O_6} = CO_4 + \underset{\text{Phenyl-Methyläther.}}{C_6H_5(CH_3)O_2}$$

$$\underset{\text{Salicylsäure-Aethyläther.}}{C_7H_5(C_2H_5)O_6} = CO_4 + \underset{\text{Phenyl-Aethyläther.}}{C_6H_5(C_2H_5)O_2}$$

§. 697. **Phenyläther** $C_{12}H_{10}O_2\left(\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_2\Big)$. Findet sich unter den Producten der trocknen Destillation des benzoësauren Kupferoxyds. Man sättigt dieselben mit Soda und destillirt die flüssigen Producte ab, die aus Benzin, Phenylalkohol, Phenyläther bestehen, während in der Retorte Krystalle des Benzoësäure-Phenyläthers bleiben. Man trennt jene nach dem Entwässern durch fractionirte Destillation.

Der Phenyläther ist ein farbloses, angenehm nach Geranium riechendes Oel, das in Wasser nicht, in Alkohol wenig, in Aether leicht löslich ist und bei 260° siedet. — Von weingeistigem Kali wird es nicht verändert.

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich Phenylschwefelsäure und auf Zusatz von Wasser scheidet sich aus der Lösung eine krystallinische Substanz ab, die aus Weingeist in schönen, irisirenden, bei 69° schmelzenden und in höherer Temperatur sublimirenden Blättern anschiesst. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist $C_{12}H_{10}$; vielleicht ist derselbe das Phenyl $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}$.

§. 698. **Phenyl-Methyläther, Anisol** $C_7H_8O_2\left(\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}O_2\Big)$. Anissäure wird mit überschüssigem Baryt destillirt, oder Salicylsäure-Methyläther auf gepulverten wasserfreien Baryt getropft und destillirt.

Farblose, wasserhelle, sehr dünne Flüssigkeit von gewürzhaftem Geruch; das spec. Gew. ist 0,991, der Siedepunkt 152°; sie löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Von rauchender Salpetersäure wird das Anisol in Nitranisol und Binitranisol, von Salpetersäure und Schwefelsäure in Trinitranisol und Chrysanissäure verwandelt.

Chlor und Brom geben mit dem Anisol Substitutionsproducte.

Mit englischer Schwefelsäure entsteht Sulfanisolsäure, mit rauchender oder dem Anhydrid bildet sich dieselbe Säure und ausserdem Sulfanisolid (§. 705).

Kali löst das Anisol nicht.

§. 699. Bromanisol $C_7 H_7 Br O_2$. Lässt sich durch Behandeln des Anisols mit Brom schwierig rein erhalten. Bei Destillation des bromanissauren Kalis geht es als Oel über.

Bibromanisol $C_7 H_6 Br_2 O_2$. Es entsteht bei Behandlung des Anisols mit Brom, krystallisirt aus kochendem Weingeist in glänzenden Krystallblättchen, die bei 54° schmelzen und ohne Rückstand verdampfen.

Nitroverbindungen des Anisols.

§. 700. Nitranisol $C_7 H_7 (N O_4) O_2$. Zu mit Eis gekühltem Anisol bringt man in kleinen Portionen rauchende Salpetersäure; es bildet sich eine schwarzblaue ölige Flüssigkeit, die nach dem Waschen mit alkalischem Wasser und Entwässern über Chlorcalcium destillirt wird; zwischen 262° und 264° geht das Nitranisol über.

Es ist ein bernsteingelbes Oel, von gewürzhaftem Geruch, schwerer als Wasser; in concentrirter Schwefelsäure ist es löslich und wird durch Wasser wieder gefällt.

Beim Erhitzen mit Salpetersäure geht es in Binitranisol und Trinitranisol über. Von weingeistigem Kali wird es nicht zersetzt. Mit weingeistigem Schwefelammonium entsteht Anisidin (§. 702).

Binitranisol $C_7 H_6 (N O_4)_2 O_2$. Anisol wird mit überschüssiger rauchender Salpetersäure einige Minuten gekocht, Wasser zugefügt und das gefällte Binitranisol aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Zugleich mit Chrysanissäure bildet sich diese Verbindung, wenn Anissäure mit rauchender Salpetersäure eine halbe Stunde bei 90° bis 100° erhalten wird.

Lange blassgelbe Nadeln, in kochendem Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich; sie schmelzen bei 85° bis 86° und sublimiren in feinen Nadeln.

Von concentrirter Kalilauge wird das Binitranisol nur bei anhaltendem Kochen angegriffen, weingeistiges Kali verwandelt es in der Wärme in die Kaliverbindung des Binitrophenylalkohols (§. 692). — Von Schwefelammonium wird es in Nitranisidin (§. 703) übergeführt.

Trinitranisol $C_7 H_5 (N O_4)_3 O_2$. Gleiche Theile rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure lässt man auf Anisol einwirken. Oder man erwärmt gelinde 1 Thl. Anissäure mit 15 Thl. desselben Gemisches, es entwickelt sich Kohlensäure und wenn die Mischung sich trübt, entfernt man sie vom Feuer, versetzt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus einer Mischung von Alkohol und Aether um.

Das Trinitranisol besteht aus glänzenden, blassgelben Tafeln, die bei 58° bis 60° schmelzen, in gelinder Wärme sublimiren, sich nicht in Wasser, dagegen in heissem Alkohol und in Aether lösen.

Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es in der Wärme ohne Zersetzung.

Ammoniak und verdünnte Kalilauge lassen es unverändert, concentrirte Kalilauge verwandelt es beim Kochen in Pikrinsäure (Pikranissäure §. 693).

Von Schwefelammonium wird es in Binitranisidin übergeführt.

§. 701. Chrysanissäure $C_7 H_5 (N O_4)_3 O_2$. (Isomerisch mit Trinitranisol.) Nitranissäure wird während $1/2$ Stunde mit dem dreifachen Gewicht rauchender Salpetersäure im schwachen Kochen erhalten, dann Wasser zugefügt und die ausgeschiedene Masse mit verdünntem Ammoniak ausgezogen, welches Binitranisol und Trinitranisol ungelöst lässt. Aus der abgedampften Lösung setzen sich Krystalle von chrysanissaurem Ammoniak ab, aus deren Lösung schwache Salpetersäure die Chrysanissäure fällt, welche aus kochendem Weingeist umkrystallisirt wird.

Goldgelbe kleine Schuppen, die in gelinder Wärme schmelzen und bei stärkerem Erhitzen sublimiren; sie lösen sich in kochendem Wasser und kaltem Weingeist in geringer Menge, leicht in heissem Weingeist und Aether.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure wird die Chrysanissäure in Pikrinsäure verwandelt; mit Chlorkalk destillirt entwickelt sie viel Chlorpikrin (§. 190).

Bei Neutralisation mit Kali entsteht ein leichtlösliches Salz, überschüssiges Kali zersetzt die Säure.

Chrysanissaures Ammoniak $C_7 H_4 (N H_4) (N O_4)_3 O_2$. Braune, glänzende, kleine Nadeln.

Chrysanissaures Silberoxyd $C_7 H_4 Ag (N O_4)_3 O_2$. Gelber flockiger Niederschlag, welchen das Ammoniaksalz in Silberlösung hervorbringt.

Die Lösung des Ammoniaksalzes fällt Kupferoxydlösung gelblich grün, Eisenoxydsalze gelb, Zinksalze heller gelb, concentrirte Sublimatlösung röthlich gelb und flockig, Kobaltlösung grüngelblich, salpetersaures Bleioxyd gelb und flockig.

Chrysanissäure - Aethyläther $C_7 H_4 (C_2 H_5) (N O_4)_3 O_2$. Die concentrirte weingeistige Lösung der Säure wird mit Salzsäuregas gesättigt, dann gelinde erwärmt und mit Wasser versetzt; der Aether wird in Flocken gefällt, die man aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Goldgelbe Schuppen, die bei etwa 100° schmelzen und sich auch in heissem Aether lösen.

Anisidin $C_7 H_9 N O_2$.

§. 702. Die Lösung des Nitranisols in weingeistigem Schwefelammonium wird in gelinder Wärme verdunstet, dann Salzsäure hinzugefügt und das Filtrat zur Krystallisation gebracht. Bei der Destillation der salzsauren Verbindung mit Kali geht mit den Wasserdämpfen das Anisidin als Oel über, welches zu Krystallen erstarrt.

Salzsaures Anisidin krystallisirt in farblosen Nadeln; die heisse concentrirte Lösung in Platinchlorid gegossen setzt beim Erkalten gelbe Nadeln der Platinverbindung ab. Das salpetersaure, schwefelsaure und oxalsaure Salz krystallisiren.

§. 703. Nitranisidin $C_7 H_8 (N O_4) N O_2$. Binitranisol wird mit weingeistigem Schwefelammonium behandelt, aus der Lösung der salzsauren Verbindung mit Ammoniak die Base gefällt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Stark glänzende granatrothe Nadeln, in kaltem Wasser nicht, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; sie schmelzen in gelinder Wärme und sublimiren in höherer Temperatur.

Von Brom und rauchender Salpetersäure wird das Nitranisidin mit Heftigkeit zersetzt.

Mit Benzoyl-, Cinnamyl-, Cumyl- und Anisylchlorür entwickelt es Salzsäure und es entstehen dem Benzamid ähnliche Verbindungen.

Die Nitranisidinsalze sind meistens farblos.

Salzsaures Nitranisidin $C_7 H_8 (NO_4) NO_2, H Cl$. Schöne Nadeln, in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser leicht löslich. Die heisse concentrirte Lösung mit einer gleichfalls heissen concentrirten Lösung von Chlorplatin vermischt, setzt beim Erkalten pomeranzenfarbene Nadeln, $C_7 H_8 (NO_4) NO_2, H Cl, Pt Cl_2$, ab.

Bromwasserstoffsaures Nitranisidin $C_7 H_8 (NO_4) NO_2, H Br$. Farblose Nadeln.

Salpetersaures Nitranisidin $C_7 H_8 (NO_4) NO_2, NHO_6$. Grosse Nadeln, kaum in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

Schwefelsaures Nitranisidin $2 (C_7 H_8 (NO_4) NO_2), S_2 H_2 O_8$. Zarte, seidenglänzende, strahlig vereinigte Nadeln, leicht löslich in Wasser.

§. 704. Binitranisidin $C_7 H_7 (NO_4)_2 NO_2$. Trinitranisol wird mit weingeistigem Schwefelammonium behandelt; Ammoniak fällt die Base aus der Lösung der salzsauren Verbindung als dunkelrothe Flocken, die aus heissem Weingeist oder Aether in schwarzvioletten Nadeln anschiessen; in kaltem Wasser sind sie kaum und auch in kochendem Wasser nur in geringer Menge löslich; beim gelinden Erwärmen schmelzen sie und erstarren zu einer strahligen, dem Zinnober ähnlichen Masse.

Kochende rauchende Salpetersäure zersetzt das Binitranisidin lebhaft.

Mit überschüssiger Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure bildet es krystallisirbare Salze, aus welchen Wasser die Basis abscheidet.

§. 705. Sulfanisolsäure $C_7 H_8 S_2 O_8 \left(\left.\begin{matrix} C_7 H_7 S_2 O_6 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 ?\right)$ Anisol löst sich in concentrirter Schwefelsäure; die mit Baryt neutralisirte Mischung giebt ein krystallisirbares Barytsalz $C_7 H_7 Ba S_2 O_8 + aq$.

Sulfanisolid $C_{14} H_{14} S_2 O_8$. Schwefelsäureanhydrid wird in kalt gehaltenes Anisol geleitet, Wasser zugefügt und der am Boden ausgeschiedene krystallinische Körper aus Alkohol umkrystallisirt. — Das Sulfanisolid krystallisirt in silberglänzenden Nadeln, die nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind, in gelinder Wärme schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren. Von Schwefelsäure wird es gelöst und in Sulfanisolsäure verwandelt.

§. 706. Phenyl-Aethyläther, Phenetol $C_8 H_{10} O_2 \left[\left.\begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_2 H_5 \end{matrix}\right\} O_2\right]$. Trockner Aethylsalicylsaurer Baryt wird destillirt. Farblose, leicht bewegliche angenehm riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und unlöslich darin, leicht löslich in Alkohol und Aether; sie siedet bei 172°.

Chlor und Brom verwandeln das Phenetol in krystallisirbare Producte; rauchende Salpetersäure wirkt heftig darauf ein und bildet Nitro-

verbindungen; mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine eigenthümliche Säure, deren Barytsalz löslich und krystallisirbar ist. Von Kali wird es nicht angegriffen.

Nitroverbindungen des Phenetols.

§. 707. Nitrophenetol $C_8 H_9 (NO_4) O_2$ scheint das braune Oel zu sein, welches bei Behandlung des Phenetols mit dem gleichen Vol. rauchender Salpetersäure sich am Boden abscheidet; es lässt sich nicht unverändert destilliren.

Binitrophenetol $C_8 H_8 (NO_4)_2 O_2$. Man kocht das Phenetol einige Minuten mit dem in kleinen Portionen hinzugesetztem gleichen Vol. rauchender Salpetersäure; Wasser fällt ein bald erstarrendes Oel; man krystallisirt aus heissem Alkohol um.

Gelbe Nadeln, bei vorsichtigem Erhitzen sublimirend, bei raschem verpuffend. — Schwefelammonium führt das Binitrophenetol in Nitrophenetidin über.

Das Trinitrophenetol, welches der Aether der Pikrinsäure ist, soll sich beim Kochen der weingeistigen Pikrinsäurelösung mit etwas Schwefelsäure bilden und aus gelblichen Blättchen bestehen, die bei 94° schmelzen, bei 300° anfangen zu kochen und sich zersetzen, in kaltem Alkohol kaum, in heissem leichter löslich sind.

Nitrophenetidin $C_8 H_{10} (NO_4) NO_2$.

§. 708. Schwefelwasserstoff und Ammoniakgas werden gleichzeitig durch eine alkoholische Lösung des Binitrophenetols geleitet. Aus der vom Schwefel abgegossenen Lösung krystallisirt die Base in braunen, dem Nitranisidin ähnlichen Nadeln, die mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure krystallisirbare Salze bilden.

Mit Chlorbenzoyl entsteht in der Wärme eine aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirende Verbindung.

§. 709. Phenyl-Amyläther, Phenamylol $C_{11} H_{16} O_2$ $\left[\left.\begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_5 H_{11} \end{matrix}\right\} O_2\right]$. Jodamyl und Kaliumphenylat erhitzt man im zugeschmolzenen Rohre auf 100° bis 120°. — Es ist ein farbloses, angenehm riechendes Oel, das leichter als Wasser ist und bei 224° bis 225° siedet.

Rauchende Salpetersäure wirkt energisch darauf ein und es entsteht ein schweres Oel, das mit Schwefelammonium eine krystallisirbare Basis (Nitrophenamylidin) bildet, welche sich mit Säuren zu krystallisirenden Salzen vereinigt.

Mit Schwefelsäure entsteht eine Säure, deren Barytsalz löslich und krystallisirbar ist.

Phenylschwefelsäure $C_6 H_6 S_2 O_8 \left[\begin{matrix} C_6 H_5 S_2 O_6 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \Big]$.

§. 710. Die Lösung des Phenylalkohols in concentrirter Schwefelsäure wird nach 24 Stunden mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet; die ausgeschiedenen Krystalle des phenylschwefelsauren Baryts zersetzt man mit den genau hinreichenden Mengen Schwefelsäure und verdunstet die Lösung der Säure im leeren Raum; sie bleibt syrupartig zurück.

Das Ammoniaksalz $C_6 H_5 (NH_4) S_2 O_8$ krystallisirt in kleinen Schuppen.

Das Barytsalz $C_6 H_5 Ba S_2 O_8 + 3$ aq. schiesst in sphärisch vereinigten Nadeln an. Bei der Destillation entwickelt es Phenylalkohol.

Phosphorsäure-Phenyläther $C_{18} H_{15} P O_8$.

§. 711. Er entsteht zugleich mit dem Phenylchlorür bei Einwirkung des Phosphorchlorids auf Phenylalkohol. — Beim Eintragen des Phosphorchlorids in den Phenylalkohol findet anfangs starke Wärmeentwickelung und Freiwerden von Salzsäure statt, später muss äussere Wärme angewandt werden; sobald die Entwickelung von Salzsäure aufhört, ist die Reaction beendigt und bei der Destillation gehen unter 240° Phosphoroxychlorid und Phenylchlorür über. Der dicke ölige Rückstand in der Retorte wird mit Kalilauge und Wasser gewaschen, dann getrocknet und ohne Thermometer der Phosphorsäure-Phenyläther abdestillirt.

Er ist ein klares, gelbliches Oel, ohne Geruch, löslich in Alkohol und Aether, nicht in kalter Kalilauge.

In rauchender Salpetersäure löst sich der Phosphorsäure-Phenyläther und beim Kochen entwickeln sich rothe Dämpfe; Wasser fällt ein Oel, das bald fest wird, mit Kali ein schön krystallisirendes Salz bildet und wahrscheinlich Phosphorsäure-Nitrophenyläther ist.

Mit Cyankalium bildet er das Phenylcyanür, welches sich beim Kochen unter Ammoniakentwickelung zersetzt.

Cyansäure-Phenyläther (Anilocyansäure)

$$C_7 H_5 N O_2 \left[\begin{matrix} C \; N \\ C_6 H_5 \end{matrix}\right\} O_2 \Big].$$

§. 712. Oxamelanil (§. 799) wird der trockenen Destillation unterworfen; es entwickelt sich Gas, namentlich Kohlenoxyd in grosser Menge und der Cyansäure-Phenyläther geht als eine die Augen und den Schlund stark angreifende Flüssigkeit über; zuletzt sublimirt noch Carbanilid und in der Retorte bleibt ein harziger Rückstand.

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser und zwischen 178° und 180° siedend.

Mit Wasser entwickelt dieser Aether langsam Kohlensäure und bildet Carbanilid (Diphenylcarbamid). Vergl. §. 309:

$$2\,C_7H_5NO_2 + 2\,HO = C_{13}H_{12}N_2O_2 + CO_4$$

Cyansäure-Phenyläther. Carbanilid.

Mit Ammoniak geht er in Phenylcarbamid über:

$$C_7H_5NO_2 + NH_3 = C_7H_8N_2O_2$$

Cyansäure-Phenyläther. Phenylcarbamid.

Toluodin, Chinolin und Cumidin verhalten sich dem Ammoniak ähnlich.

In den Alkoholen, auch dem Phenylalkohol, löst er sich unter Wärmeentwickelung und nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle ab, welche in kochendem Wasser schmelzen, ohne sich zu lösen, von Alkohol und Aether in jedem Verhältniss aufgenommen werden; diese Krystalle sind Gemenge mehrerer Verbindungen.

Essigsäure-Phenyläther $C_8H_8O_4$.

§. 713. In absolutem Alkohol gelöstes essigsaures Kali erhitzt man mit Phosphorsäure-Phenyläther einige Zeit, entfernt den Weingeist durch Destillation und sammelt das bei 190° Siedende. — Oder man lässt Chloracetyl auf Phenylalkohol einwirken.

Er ist ein farbloses, leicht bewegliches und aromatisch riechendes Liquidum, das schwerer als Wasser und kaum löslich darin ist und von heissem Wasser zersetzt wird.

§. 714. Oenanthylsäure-Phenyläther $C_{13}H_{18}O_4$. Entsteht aus Oenanthylchlorür und Phenylalkohol; zwischen 275° und 280° siedendes Oel.

Caprylsäure-Phenyläther $C_{14}H_{20}O_4$. Caprylchlorür wird mit Phenylalkohol zusammengebracht; bei 300° siedendes Oel.

Pelargonsäure-Phenyläther $C_{15}H_{22}O_4$. Phenylalkohol behandelt man mit Pelargylchlorür. Ueber 300° siedendes Oel.

Phenylchlorür C_6H_5Cl.

§. 715. Es bildet sich bei der Destillation des Phenylalkohols mit Phosphorchlorid (§. 688) und ist eine farblose, bewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die in Alkohol, Aether und heisser Kalilauge, wenig in kalter Kalilauge und nicht in Ammoniak löslich ist (und bei 136° siedet).

§. 716. Phenyljodür C_6H_5J scheint bei gleichzeitiger Einwirkung von Jod und Phosphor auf den (in Chloroform gelösten) Phenylalkohol zu entstehen, und ist eine erst farblose, später sich bräunende, bei 260° siedende Flüssigkeit.

§. 717. Binitrophenylchlorür $C_6H_3(NO_4)_2Cl$.

Phosphorchlorid entwickelt in der Wärme mit dem Binitrophenylalkohol Salzsäure und Phosphoroxychlorid und es bildet sich ein gelbliches nach einigen Tagen erstarrendes Oel, das in Wasser unlöslich ist; von heissem Alkohol wird es aufgenommen und beim Erkalten scheidet sich daraus ein Oel ab, das nach einiger Zeit wieder in Nadeln krystallisirt. Dieser Körper scheint das Binitrophenylchlorür zu sein.

§. 718. Trinitrophenylchlorür (Pikrylchlorür) $C_6 H_2 (NO_4)_3 Cl$. Beim gelinden Erwärmen des Phosphorchlorids mit Pikrinsäure tritt heftige Einwirkung ein; man nimmt die Retorte vom Feuer, wenn etwas Oxychlorid übergegangen ist, weil bei weiterem Erwärmen das Pikrylchlorür zersetzt wird. — Es ist fest, gelb, von angenehmem Geruch, löslich in Alkohol und Aether und wird von Wasser in Pikrinsäure und Salzsäure zersetzt. Mit kohlensaurem Ammoniak bildet es das Pikramid $\left[\text{Trinitranilin } N \begin{cases} C_6 H_2 (NO_4)_3 \\ H \\ H \end{cases}\right]$. (§. 732).

Phenylcyanür (Benzonitril) $C_7 H_5 N$.

§. 719. Benzoësaures Ammoniak, Benzamid und Hippursäure liefern bei trockner Destillation diese Verbindung:

$$C_7 H_5 (NH_4) O_4 = C_7 H_5 N + 4 HO$$
Benzoësaures Ammoniak.

$$C_7 H_7 NO_2 = C_7 H_5 N + 2 HO$$
Benzamid.

Aus Benzamid bildet es sich ferner bei Einwirkung von Benzoylchlorür oder Benzoësäureanhydrid:

$$C_7 H_7 NO_2 + C_7 H_5 O_2 Cl = H Cl + C_7 H_6 O_4 + C_7 H_5 N$$
Benzamid. Benzoylchlorür. Benzoësäure.

$$C_7 H_7 NO_2 + C_{14} H_{10} O_6 = 2 C_7 H_6 O_4 + C_7 H_5 N$$
Benzamid. Benzoësäureanhydrid. 2 Aeq. Benzoësäure.

Es soll auch aus Cyankalium und Phosphorsäure-Phenyläther entstehen und beim Kochen unter Ammoniakentwickelung sich zersetzen.

Farbloses, nach bittern Mandeln riechendes Oel, von 1,007 spec. Gew. bei 15°, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich; es siedet ohne Zersetzung bei 190° und die Dampfdichte ist 3,70. — Alkalien und die concentrirten Säuren führen es in Benzoësäure und Ammoniak über.

Schwefelwasserstoff in die alkoholische mit etwas Ammoniak versetzte Lösung geleitet, bildet Sulfobenzamid.

Rauchende Salpetersäure verwandelt das Phenylcyanür in Nitrophenylcyanür.

Nitrophenylcyanür $C_7 H_4 (NO_4) N$. Phenylcyanür wird gelinde mit rauchender Salpetersäure erwärmt, mit Wasser versetzt und der Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Kleine, farblose, seidenglänzende Nadeln, die beim Erhitzen zum Husten reizende Dämpfe liefern und Kohle

zurücklassen, sich in Säuren lösen und beim Erhitzen mit den Säuren und concentrirten Alkalien in Nitrobenzoësäure und Ammoniak zerlegt werden.

Phenylamin, Anilin $C_6 H_7 N$.

§. 720. Es bildet sich beim Erhitzen des Phenylalkohols mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 300° (§. 688); bei Zerlegung des Nitrobenzins mit Schwefelammonium, mit Salzsäure und Zink oder mit essigsaurem Eisenoxydul (§. 677); bei trockner Destillation des Azoxybenzids (§. 679), der Anthranilsäure, des Indigos und der Steinkohlen; beim Ueberleiten des Dampfes von Salicylamid, Nitrotoluol (und Nitrometastyrol) über schwach glühenden Kalk; bei Destillation des Indigos und des Isatins mit starker Kalilauge.

Das schwere (im Wasser untersinkende) Steinkohlentheeröl wird mit starker Salzsäure geschüttelt, die salzsaure Lösung abgegossen und abgedampft, mit Kali das Anilin (zugleich mit dem Leukolin) abgeschieden und nochmals in Salzsäure aufgenommen und mit Kali abgeschieden; diese unreinen Alkaloide löst man darauf in Aether und setzt Salzsäure hinzu, welche sich nur mit den Alkaloiden verbindet, während das neutrale Oel im Aether gelöst bleibt, und zerlegt die salzsaure Lösung wieder mit Kali; zur Trennung des Anilins vom Leukolin, welche sich auf Zusatz des Kalis ölartig abscheiden, löst man das Gemisch in absolutem Weingeist, neutralisirt mit weingeistiger Oxalsäure und giesst nach einigen Stunden die Mutterlauge, welche fast nur oxalsaures Leukolin enthält, von dem in Krystallen angeschossenen oxalsauren Anilin ab. — Indigopulver wird mit sehr concentrirter Kalilauge in einer Retorte erhitzt und das braune Destillat rectificirt, wobei Anilin übergeht. — Durch die erhitzte weingeistige und mit Ammoniak versetzte Lösung des Nitrobenzins wird anhaltend Schwefelwasserstoff geleitet, vom ausgeschiedenen Schwefel abgegossen und der Weingeist abdestillirt; aus dem schwach weingeistigen Rückstande in der Retorte scheidet sich das Anilin in Oeltropfen ab. — 50 Grm. Nitrobenzin werden mit dem gleichen Vol. schwacher Essigsäure übergossen und 100 Grm. Eisenfeile zugefügt; in einigen Minuten findet heftige Einwirkung statt, nach deren Beendigung man das Uebergegangene zurückgiesst und zur Trockne destillirt; das Destillat aus Anilin und Wasser bestehend, wird mit etwas Aether geschüttelt, das aufschwimmende ätherhaltige Anilin abgegossen und nach dem Trocknen über Chlorcalcium rectificirt; den Rückstand in der Retorte zieht man mit schwach angesäuertem Wasser aus, verdampft das Filtrat zur Trockne und gewinnt daraus durch Destillation mit Kalk noch mehr Anilin.

Das frisch dargestellte Anilin ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, an der Luft verharzt es sich und wird braun; es riecht schwach weinartig und schmeckt stark und brennend; sein spec. Gewicht ist 1,028; es siedet bei 182° und die Dampfdichte ist 3,219; in Wasser ist es kaum löslich, mit Weingeist und Aether mischt es sich in allen Verhältnissen; die Säuren lösen das Anilin und bilden damit Salze. Es bläut nicht geröthetes Lackmuspapier, grünt aber violettes Dahlienpapier. Mit wässrigem Chlorkalk giebt es eine violettblaue Färbung; von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird es rein blau gefärbt: Man bringt auf eine Glasplatte das Anilin oder Anilinsalz, setzt einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure und dann eine Spur chromsaures Kali hinzu; die Probe färbt sich bald rein blau, welche Färbung in dem Maasse verschwindet, als die Schwefelsäure Wasser aus der Atmosphäre aufnimmt.

Das Anilin fällt das Eisenoxyd und Oxydul, das Zinkoxyd und die Thonerde aus ihren Laugen, ferner die Chloride des Quecksilbers, Pla-

tins, Palladiums und Goldes, aber nicht die salpetersauren Salze des Silbers und Quecksilbers.

Rauchende Salpetersäure färbt das Anilin blau und bei der geringsten Erwärmung tritt heftige Reaction und Bildung von Pikrinsäure ein; aus übermangansaurem Kali fällt das Anilin Mangansuperoxydhydrat und in der Lösung findet man Oxalsäure und Ammoniak; das schwefelsaure Anilin, mit Bleisuperoxyd gekocht, entwickelt Kohlensäure und es entsteht eine nach Ameisensäure riechende Flüssigkeit, aus der Kali Ammoniak entwickelt.

Chlor verwandelt das in Salzsäure gelöste Anilin in ein schwarzes Harz, das bei der Destillation Trichloranilin (§. 723) und Trichlorphenylalkohol (§. 689) übergehen lässt; chlorsaures Kali zur salzsauren Lösung gefügt, bildet Chloranil. Bei Behandlung mit Brom entstehen Tribromanilin (§. 726) und bromwasserstoffsaures Anilin, mit Jod jodwasserstoffsaures Jodanilin (§. 727) und jodwasserstoffsaures Anilin. — Wird zur salzsauren Lösung des Anilins ein salpetrigsaures Salz gefügt, so scheidet sich unter Stickgasentwickelung Phenylalkohol aus:

$$\underset{\text{Anilin.}}{2\,(\mathrm{C_6\,H_7\,N})} + 2\,\mathrm{N\,O_3} = \underset{\text{Phenyl-alkohol.}}{2\,(\mathrm{C_6\,H_6\,O_2})} + 2\,\mathrm{H\,O} + 4\,\mathrm{N}.$$

Kalium löst sich in Anilin unter Wasserstoffentwickelung zu einem violetten Brei. Phosphor wird ziemlich leicht gelöst und Schwefel in der Wärme sehr reichlich.

Phosphorchlorür bildet mit Anilin eine krystallinische Substanz. Mit Kohlenoxychlorid erstarrt es unter Wärmeentwickelung zu Carbanilid (§. 789) und salzsaurem Anilin; mit Schwefelkohlenstoff entsteht unter Schwefelwasserstoffentwickelung Sulfocarbanilid (§. 790).

Anilin verschluckt Cyangas unter Wärmeentwickelung und Bildung von Cyananilin (§. 733); Cyansäure wird absorbirt und Carbanilamid (§. 788) gebildet.

Leitet man durch die ätherische Lösung des Anilins gasförmiges Chlorcyan, so scheidet sich salzsaures Anilin ab und in Lösung bleibt Cyananilid (§. 753); trocknes Anilin absorbirt das Chlorcyan unter Wärmeentwickelung und Bildung von salzsaurem Melanilin (§. 734); Bromcyan verhält sich wie das Chlorcyan; Jodcyan bildet Jodanilin, Blausäure und ein jodhaltiges Product.

Das Anilin ist eine Amidbasis (§. 31), bei Behandlung mit den Brom- oder Jodverbindungen der Alkoholradicale entsteht deshalb eine Imidbasis (§. 32), z. B.:

$$\underset{\text{Anilin.}}{\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_6\,H_5}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Jodäthyl.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2\,H_5}\\ \mathrm{J}\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Jodwasserstoffsaures Aethylanilin.}}{\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_6\,H_5}\\ \mathrm{C_2\,H_5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right.,\ \mathrm{H\,J}.}$$

Wird es mit den Chlorüren der (einbasischen) Säureradicale zusammengebracht, so tritt an die Stelle des 1 Aeq. H das Säureradical und es entsteht ein Anilid (§. 36), z. B.:

$$N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\Cl\\ \end{matrix}\right\} = N\left\{\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right. + HCl.$$

Anilin. Chloracetyl. Acetanilid. Salzsäure.

Das Anilin bildet den Amiden, Imiden und Aminsäuren entsprechende Verbindungen, welche *Anilide* (§. 36), — entsprechend den Amiden der einbasischen Säuren — *Dianilide* (§. 40), — entsprechend den Amiden der zweibasischen Säuren — *Trianilide* (§. 42), — entsprechend den Amiden der dreibasischen Säuren — *Anile* (§. 38) — entsprechend den Imiden — und *Anilsäuren* (§. 46) — entsprechend den Aminsäuren — genannt werden.

Die Anilinsalze sind fast alle löslich; sie werden von den Alkalien zersetzt unter Abscheidung des Anilins in Oeltropfen; an der Luft färben sich die anfangs farblosen Salze und nehmen einen schwachen Geruch an.

Salzsaures Anilin C_6H_7N, HCl. In Wasser und Alkohol leicht lösliche, sublimirbare Nadeln. *Platinchlorid* scheidet aus der Lösung orangefarbene Nadeln, $C_6H_7N, HCl, PtCl_2$ ab, die in einem Gemisch von Alkohol und Aether kaum, in reinem Aether nicht löslich sind und sich beim Kochen mit Wasser zersetzen; *Goldchlorid* fällt einen gelben, bald sich bräunenden Niederschlag.

Alkoholische *Sublimatlösung* zu einer gleichfalls alkoholischen Anilinlösung gefügt, so dass letztere im Ueberschuss bleibt, scheidet einen aus kleinen Blättchen bestehenden Niederschlag $C_6H_7N, HgCl$ ab; überschüssige Sublimatlösung fällt eine andere Verbindung $C_6H_7N, 3HgCl$.

Chlorpalladium und *Jodpalladium* geben mit in Wasser vertheiltem Anilin einen gelben, krystallinischen Niederschlag ($C_6H_7N, PdCl$?).

(*Platinchlorür* bildet mit dem Anilin mehrere noch nicht untersuchte Verbindungen: $C_6H_7N, PtCl$, violett; $2(C_6H_7N), PtCl$, rosafarben; $C_6H_7N, HCl, PtCl$, granatfarben.)

Bromwasserstoffsaures Anilin. Sublimirbares Salz.

Jodwasserstoffsaures Anilin C_6H_7N, HJ. In Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig lösliche Nadeln.

Fluorsilicium-Anilin. Anilin absorbirt Fluorsiliciumgas und verwandelt sich damit in eine blassgelbliche, sublimirbare Masse, die aus kochendem Alkohol in glänzenden Blättchen anschiesst und durch Wasser unter Abscheidung von Kieselgallerte zersetzt wird.

Salpetersaures Anilin. Concentrisch vereinigte Nadeln, bei vorsichtigem Erhitzen schmelzend und ein Sublimat von feinen Krystallen gebend.

Schwefligsaures Anilin. Krystalle, die bei Absorption der schwefligen Säure von Anilin entstehen.

Schwefelsaures Anilin $2C_6H_7N, S_2H_2O_8$. Aus heissem Alkohol in silberglänzenden Blättchen anschiessend; in kaltem Alkohol sind sie kaum, in Aether nicht, in Wasser sehr leicht löslich; sie zersetzen sich erst über 100°.

Schwefelsaures Anilin-Kupferoxyd $2C_6H_7N, S_2Cu_2O_8$. Grüner krystallinischer Niederschlag, welchen Kupfervitriol in einer Anilinlösung hervorbringt; durch kochendes Wasser wird er zersetzt, indem Anilin entweicht, schwefelsaures Anilin in Lösung geht und basisch schwefelsaures Kupferoxyd sich abscheidet.

Phosphorsaures Anilin $2(C_6H_7N), PH_3O_8$. Perlglänzende, fleischrothe Blättchen, die in Aether und Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich sind und sich schon bei 100° zersetzen. Wird das Salz mit so viel Phosphorsäure versetzt, dass Chlorbarium nicht mehr davon gefällt wird und verdunstet man

die Masse im Wasserbade, so setzen sich lange weisse Nadeln ab — $C_6 H_7 N, PH_3 O_8$ — die man mit Aether abwäscht; Wasser scheidet daraus die erste Verbindung wieder ab.

Pyrophosphorsaures Anilin ($C_6 H_7 N, PH_2 O_7$?). Seidenglänzende Nadeln, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Metaphosphorsaures Anilin $C_6 H_7 N, PH O_6$. Concentrirte Metaphosphorsäure wird mit überschüssigem Anilin vermischt, die gebildete Gallerte mit Aether abgewaschen und im leeren Raum getrocknet. Weisse, amorphe Masse, an der Luft klebrig werdend, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Sulfocyananilin. Wird Anilin mit wässriger Sulfocyansäure gesättigt, so scheiden sich beim Verdunsten Oeltropfen ab, die allmälig erstarren. Das Product schmilzt in gelinder Wärme, geräth ins Kochen und entwickelt erst Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, in stärkerer Hitze Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Sulfocarbanilid, während ein harziger Rückstand bleibt.

Essigsaures Anilin krystallisirt nicht; verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen.

Buttersaures Anilin. In Wasser wenig lösliches, destillirbares Oel.

Oxalsaures Anilin $2 C_6 H_7 N, C_2 H_2 O_8$. Weingeistige Oxalsäurelösung, mit Anilin gesättigt, giebt einen Krystallbrei, der aus der Lösung in Wasser in breiten Blättchen, aus der in Weingeist in sternförmig vereinigten Nadeln anschiesst. — Das Salz löst sich leicht in Wasser, schwierig in absolutem Alhohol, nicht in Aether; die wässrige Lösung färbt sich an der Luft und scheidet ein braunrothes Pulver ab; die Krystalle zersetzen sich etwas über 100°, schmelzen, gerathen ins Kochen, entwickeln Anilin und Kohlensäure und bei 160° — 180° auch etwas Kohlenoxyd; bei dieser Temperatur bleibt eine rothe Flüssigkeit, die zu einem Gemenge von Formanilid und Oxanilid erstarrt:

$$\underbrace{2 C_6 H_7 N, C_2 H_2 O_8}_{\text{Oxalsaures Anilin.}} = 4 HO + \underbrace{C_{14} H_{12} N_2 O_4}_{\text{Oxanilid.}}$$

$$\text{"} \quad = 2 HO + CO_4 + \underbrace{C_6 H_7 N}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{C_7 H_7 N O_2}_{\text{Formanilid.}}$$

Bernsteinsaures Anilin. Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol lösen.

Weinsaures Anilin. Aus heissem Wasser krystallisirt das Salz in Nadeln. Zwischen 130° und 140° bräunt es sich, entwickelt Wasser- und Anilindämpfe, schmilzt theilweise bei 150° und geht dabei in Tartanilid (§. 796) und Tartanil (§. 803) über.

Citronensaures Anilin $C_6 H_7 N, C_6 H_8 O_{14}$. Aequivalente Mengen von Anilin und Citronensäure in weingeistiger Lösung gemischt, trocknen im leeren Raum zu einer rothbraunen, nach langer Zeit krystallinisch werdenden Masse aus; das abgepresste und in concentrirtem Alkohol gelöste Salz setzt sich daraus beim Verdunsten in zu Warzen vereinigten Nadeln ab, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und etwas unter 100° schmelzen.

Chlorsubstitutionsproducte des Anilins.

§. 721. Chloranilin $C_6 H_6 Cl N \left[N \left\{ \begin{matrix} C_6 H_4 Cl \\ H \\ H \end{matrix} \right. \right]$. Chlorisatin wird mit concentrirter Kalilauge destillirt; das Chloranilin geht ölförmig über und erstarrt in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse; die zuletzt übergehenden Antheile sind mit Anilin und Ammoniak verunreinigt. — Die Bildung des Chloranilins aus dem Chlorisatin geht nach derselben Formel wie die des Anilins aus dem Isatin vor sich:

$$\underset{\text{Isatin}}{C_8H_5NO_4} + 4KHO_2 = \underset{\text{Anilin}}{C_6H_7N} + 2CK_2O_6 + 2H$$

$$\underset{\text{Chlorisatin}}{C_8H_4ClNO_4} + 4KHO_2 = \underset{\text{Chloranilin.}}{C_6H_6ClN} + 2CK_2O_6 + 2H.$$

Aus kochendem Alkohol krystallisirt das Chloranilin in Octaëdern, die angenehm dem Anilin ähnlich riechen, sich an der Luft nicht verändern, bei etwa 60° schmelzen und in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung sieden; in Aether, Holzgeist, den flüchtigen und fetten Oelen sind sie leicht, in Wasser sehr wenig löslich; mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich das Chloranilin und ebenfalls beim Verdunsten seiner weingeistigen Lösung.

Chlor bei Gegenwart von Wasser führt es theils in Trichloranilin, theils in Trichlorphenylalkohol über.

Mit Salzsäure und chlorsaurem Kali entstehen erst Chlorsubstitutionsproducte des Phenylalkohols und zuletzt bildet sich Chloranil. —

Brom verwandelt es in Bibromchloranilin.

Kochende Salpetersäure wirkt heftig darauf ein und scheint Pikrinsäure zu bilden.

Von Chromsäure wird es verharzt, bei Einwirkung der trocknen Chromsäure kann Entflammung stattfinden.

Chloranilin über rothglühenden Kalk geleitet wird unter Bildung von Anilin, Ammoniak und anderen Producten zersetzt.

Kaliumamalgam bei Gegenwart von Wasser verwandelt es in Anilin.

Das Chloranilin ist eine schwächere Basis als das Anilin (§. 8); es reagirt nicht auf Curcumapapier und geröthetes Lackmuspapier, Dahlienpapier wird schwach grün gefärbt; es fällt nicht die schwefelsaure Thonerde, Eisenoxydul-, Eisenoxyd- und Zinkoxydsalze; aus trocknem Salmiak treibt es in der Wärme das Ammoniak aus. Die Chloranilinsalze krystallisiren meistens leicht und scheiden sich als Krystallbrei beim Vermischen einer Säure mit der weingeistigen Lösung des Alkalis aus; sie röthen Lackmus und werden von Ammoniak und den fixen Alkalien zersetzt; von Chlorkalk werden sie schwach violett gefärbt.

Salzsaures Chloranilin C_6H_4ClN, HCl. Grosse Krystalle, die bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Dieses Salz giebt mit Platinchlorid orangefarbene Krystallblättchen oder Warzen, $C_6H_6ClN, HCl, PtCl_2$, die am Lichte violett werden und sich in siedendem Wasser und Weingeist leicht lösen.

Salpetersaures Chloranilin. Grosse Krystallblätter, nicht unzersetzt sublimirbar, in Wasser und Weingeist ziemlich löslich.

Schwefelsaures Chloranilin $2(C_6H_6ClN), S_2H_2O_8$. Aus heissem Wasser in verworrenen Blättern, aus heissem Weingeist in sternförmig vereinigten Nadeln anschiessend; beim Erhitzen schwärzen sie sich.

Phosphorsaures Chloranilin. In Wasser und Weingeist ziemlich lösliche Blättchen.

Oxalsaures Chloranilin $C_6H_6ClN, HO, C_2H_2O_8$. In Wasser und Weingeist schwer lösliche Säulen; die wässrige Lösung setzt an der Luft ein rothes Pulver ab. — Das neutrale Salz ist noch nicht dargestellt.

Ein Gemisch von wässrigem Chloranilin und Zinnchlorür erstarrt bald zu einer silberglänzenden Krystallmasse.

Kupfervitriollösung mit Chloranilin gekocht wird entfärbt und setzt eine bronzefarbene Krystallmasse ab, die nicht in Wasser, wenig in kochendem Weingeist löslich ist.

Heisse Sublimatlösung mit Chloranilin vermischt trübt sich schnell und erstarrt zu einem Brei von nadelförmigen Krystallen.

Goldchlorid wird rothbraun, Chlorpalladium orange von Chloranilin gefällt.

§. 722. Bichloranilin $Є_6 H_5 Cl_2 N \left[N \begin{cases} Є_6 H_3 Cl_2 \\ H \\ H \end{cases} \right]$. Mit Chlorisatin verunreinigtes Bichlorisatin giebt bei Destillation mit Kali lange Nadeln von Bichloranilin, dem etwas Chloranilin beigemengt ist.

§. 723. Trichloranilin $Є_6 H_4 Cl_3 N \left[N \begin{cases} Є_6 H_2 Cl_3 \\ H \\ H \end{cases} \right]$. Es bildet sich bei Einwirkung des Chlors auf Anilin und Chloranilin. Man destillirt das rohe Product mit Kali, wobei Trichlorphenylalkohol an Kali gebunden zurückbleibt, während Trichloranilin mit den Wasserdämpfen übergeht und sich in der Vorlage in langen Nadeln ansetzt. — Es ist sehr flüchtig, kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und besitzt keine basische Eigenschaften.

Bromsubstitutionsproducte des Anilins.

Sie gleichen sehr den Chlorsubstitutionsproducten und werden auf gleiche Weise erhalten.

§. 724. Bromanilin $Є_6 H_6 Br N$. Bromisatin wird mit Kalihydrat destillirt. — Farblose Octaëder, welche bei 50° schmelzen, bei 46° wieder erstarren und wie das Chloranilin riechen. In Schwefelkohlenstoff ist das Bromanilin leicht löslich. Kaliumamalgam führt es in Anilin über.

Die wässerige Lösung des Bromanilins wird von Chlorkalk schwach violett, die Salze werden rothbraun gefärbt.

Salzsaures Bromanilin $Є_6 H_6 Br N$, $H Cl$. Aus heissem Wasser in perlglänzenden strahligen Fasern, beim Verdunsten über Schwefelsäure in Säulen anschiessend.

Platinchlorid giebt einen der entsprechenden Chloranilinverbindung gleichenden Niederschlag, $Є_6 H_6 Br N$, $H Cl$, $Pt Cl_2$.

Oxalsaures Bromanilin $2 Є_6 H_6 Br N$, $Є_2 H_2 O_8$. Aus weingeistiger Bromanilinlösung fällt Oxalsäure einen Krystallbrei, der in Wasser und Weingeist schwer löslich ist.

§. 725. Bibromanilin $Є_6 H_5 Br_2 N$. Bibromisatin wird mit Kalihydrat destillirt. Aus kochendem Weingeist in weissen platten Säulen anschiessend, die bei 50° bis 60° schmelzen, und sich in kochendem Wasser wenig lösen.

Das Bibromanilin ist eine schwächere Basis als das Bromanilin; mit den Säuren giebt es krystallisirbare Salze, die von den Alkalien zersetzt werden.

Salzsaures Bibromanilin $C_6H_5Br_2N, HCl$. Aus einer Lösung des Bibromanilins in kochender Salzsäure setzen sich beim Erkalten Blätter ab, die beim Lösen in Wasser einen Theil der Basis ölförmig abscheiden und beim Stehen über Kalk fast alle Salzsäure verlieren. Die salzsaure Lösung bringt in Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag hervor.

§. 726. Tribromanilin $C_6H_4Br_3N$. Der durch Brom in einer salzsauren Bromanilinlösung oder Anilinlösung hervorgebrachte Niederschlag wird mit Wasser destillirt.

Aus heissem Weingeist krystallisirt es in farblosen langen, feinen Nadeln, die bei 117° schmelzen und bei ungefähr 300° unzersetzt sieden; es ist nicht in Wasser, schwer in kaltem, leicht in kochendem Weingeist und Aether löslich.

Von kochender starker Salpetersäure wird es zersetzt. In warmer Schwefelsäure löst es sich reichlich und schiesst daraus beim Erkalten unverändert an; erst nahe bei ihrem Siedepunkte wirkt die Schwefelsäure zersetzend ein. Das Tribromanilin besitzt keine basische Eigenschaften und löst sich weder in verdünnten Säuren nach Alkalien.

§. 727. Bibromchloranilin $C_6H_4ClBr_2N$. Brom lässt man in der Wärme auf trocknes Chloranilin einwirken, oder versetzt die Lösung eines Chloranilinsalzes mit Bromwasser und löst den weissen Niederschlag in heissem Weingeist.

Weisse Säulen, die in heissem Wasser schmelzen und mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigen; sie lösen sich nicht in Wasser, dagegen in Weingeist, Aether, warmem Ammoniak und Kali.

Von starker Salpetersäure wird das Bibromchloranilin zersetzt.

Es ist keine Basis. Von Schwefelsäure wird es gelöst, aber daraus durch Wasser wieder gefällt und aus der Lösung in heisser starker Salzsäure schiesst es unverändert an.

Jodsubstitutionsproducte des Anilins.

§. 727a. Jodanilin C_6H_6JN. In 1 Thl. Anilin löst man $1\frac{1}{2}$ Thl. Jod, versetzt darauf mit Salzsäure von 1,11 spec. Gew. und krystallisirt das gefällte salzsaure Jodanilin mehrmals aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle um; die Lösung des weissen Salzes in heissem Wasser wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag in Weingeist gelöst und daraus wieder mit Wasser gefällt.

Weisses, an der Luft allmälig schwarz werdendes Krystallmehl, aus der Lösung in Säulen und Nadeln anschiessend, in kaltem Wasser wenig löslich, aus kochendem in verfilzten Nadeln sich abscheidend; in Schwefelkohlenstoff, Weingeist, Holzgeist, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen ist es löslich; das Jodanilin schmilzt unter 60°, zeigt im Erstarrungsmomente 51°, verdampft unzersetzt in höherer Temperatur und geht schon mit den Wasserdämpfen über; es riecht weinartig, wirkt

nicht auf Pflanzenfarben und wird mit Chorkalk nicht violett, sondern röthlich.

Von Chlor wird das Jodanilin in Trichloranilin, Trichlorphenylalkohol und Chlorjod, von Brom auf ähnliche Weise verwandelt; mit Salzsäure und chlorsaurem Kali entstehen Chloranil und Trichlorphenylalkohol.

Kochende Salpetersäure bildet Pikrinsäure; auch Chromsäure wirkt heftig ein.

Mit Kalium erwärmt entstehen Jodkalium und Cyankalium; Kaliumamalgam verwandelt das salpetersaure Salz in wässriger Lösung in Jodkalium, etwas Anilin und eine gelbe krystallinische Substanz; auch Zink und verdünnte Schwefelsäure zerlegen es in Jod und Anilin.

Das Jodanilin ist eine schwächere Basis, als das Anilin; es fällt die Thonerde, nicht das Zinkoxyd und Eisenoxyd aus ihren Lösungen. Die Salze krystallisiren leicht.

Salzsaures Jodanilin $C_6 H_6 J N, H Cl$. Perlglänzende Blätter und dünne Nadeln, die wenig löslich in kaltem Wasser sind und daraus durch Salzsäure gefällt werden, sich in Alkohol, aber nicht in Aether lösen. Mit Platinchlorid entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag $C_6 H_6 J N, H Cl, Pt Cl_2$; mit Goldchlorid wird ein scharlachrother sich schnell zersetzender Niederschlag erhalten.

Bromwasserstoffsaures Jodanilin gleicht der salzsauren Verbindung.

Jodwasserstoffsaures Jodanilin. Leicht lösliche, strahlige, sich schnell zersetzende Krystallmasse.

Salpetersaures Jodanilin. Lange, haarfeine Nadeln, leicht in Weingeist und Aether, und leichter, als die übrigen Salze, in kaltem und heissem Wasser löslich.

Schwefelsaures Jodanilin $2 (C_6 H_6 J N), S_2 H_2 O_8$. Weisse glänzende Schuppen, wenig in kaltem, mehr in kochendem Wasser löslich und aus letzterem eine unlösliche Verbindung absetzend.

Oxalsaures Jodanilin $2 (C_6 H_6 J N), C_2 H_2 O_8$. Lange, platte Nadeln, schwer in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich.

Jodanilin bringt in Kupfervitriollösung einen gelblichen Niederschlag hervor.

Nitroverbindungen des Anilins.

§. 728. αNitranilin (Paranitranilin) $C_6 H_6 N O_4 \quad N \left\{ \begin{array}{l} C_6 H_4 (NO_4) \\ H \\ H \end{array} \right.$.

Aus dem Binitrobenzin (§. 678) entsteht es durch Einwirkung des Schwefelammoniums auf gleiche Weise, wie das Anilin aus dem Nitrobenzin:

$$\underset{\text{Nitrobenzin}}{C_6 H_5 (N O_4)} + 6 H S = \underset{\text{Anilin}}{C_6 H_7 N} + 4 H O + 6 S$$

$$\underset{\text{Binitrobenzin}}{C_6 H_4 (N O_4)_2} + 6 H S = \underset{\text{Nitranilin.}}{C_6 H_6 (N O_4) N} + 4 H O + 6 S.$$

Binitrobenzin wird in Weingeist gelöst, die Lösung mit Ammoniak gesättigt und Schwefelwasserstoff hineingeleitet; man unterbricht das Einleiten des Gases, wenn sich nur wenig Schwefel mehr ausscheidet, sättigt dann mit Salzsäure und concentrirt das Filtrat, aus welchem Kali das Nitranilin als harzige Masse fällt; es wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Bei zu langem Einleiten von Schwefelwasserstoff bildet sich Nithialin; siehe unten. — Oder man mengt das Binitrobenzin mit Eisenfeile und übergiesst mit Essigsäure; es tritt heftige Einwirkung ein, doch muss man zuletzt erwärmen; die Masse wird mit verdünntem Kali übersättigt, siedend filtrirt und das beim Erkalten sich abscheidende Nitranilin durch Krystallisation gereinigt.

Stark glänzende, abgeplattete, lange, nadelförmige, biegsame Krystalle, die brennend süss schmecken, bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlos sind, in gelinder Wärme schwach aromatischen Geruch besitzen, bei 108⁰ schmelzen und dabei ein Sublimat von gelben Blättchen geben und bei etwa 285⁰ fast unzersetzt destilliren; sie bedürfen die 600fache Menge Wasser von 18⁰,5 zur Lösung, in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether sind sie weit leichter löslich.

Von concentrirter Salpetersäure wird das Nitranilin heftig angegriffen und beim Sieden damit wahrscheinlich Pikrinsäure gebildet.

Brom entwickelt damit Bromwasserstoff unter Freiwerden von Wärme und es entsteht ein braunes Harz, das aus heissem Weingeist in gelblichen, neutralen Nadeln (wahrscheinlich $C_6\,H_4\,Br_2\,(N\,O_4)\,N$) anschiesst.

Mit Chlorkalk giebt es nicht die violette Färbung, wie das Anilin. Es besitzt schwach basische Eigenschaften und fällt kein Metallsalz.

Salzsaures αNitranilin $C_6\,H_6\,(N\,O_4)\,N, H\,Cl$. Rhombische Tafeln, leicht löslich in Salzsäure, von Wasser unter Abscheidung des grössten Theils der Basis zersetzt werdend. Die weingeistige Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen, in Wasser und Weingeist leicht löslichen und deshalb mit Aether zu waschenden Niederschlag.

Salpetersaures αNitranilin. In Wasser leicht, in der Salpetersäure schwer lösliche Krystalle.

Schwefelsaures αNitranilin. Glänzende, mikroscopische Tafeln, mit Wasser eine klare Auflösung gebend.

Oxalsaures αNitranilin $C_6\,H_6\,(N\,O_4)\,N, H\,O, C_2\,H_2\,O_8$. Gelbliche Krystalle.

Weinsaures αNitranilin. Gelbe, rechtwinklige Tafeln. Kali scheidet aus der Lösung die Basis als gelben, krystallinischen Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist.

Wird in eine mit Ammoniak gesättigte Auflösung des αNitranilins Schwefelwasserstoff geleitet, so scheidet sich nach einiger Zeit unterschwefligsaures Ammoniak ab und beim Verdampfen wird ein gelbes Pulver und Schwefel erhalten.

Das gelbe amorphe Pulver, Nithialin, befreit man vom Schwefel durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff und von andern Verunreinigungen mittelst Wasser und Alkohol; bei 150⁰ wird es nicht zersetzt, bei 200⁰ rasch zerstört, angezündet brennt es mit Flamme und verbreitet den Geruch nach schwefliger Säure; von Wasser wird es nicht, von Chloroform und Aether kaum und auch von kochendem Alkohol nur wenig gelöst. In Säuren, mit Ausnahme der concentrirten Schwefelsäure, ist es wenig löslich; die schwefelsaure Lösung wird von Wasser und den Alkalien gefällt und Platinchlorid giebt einen rothbraunen, bald schwarz werdenden Niederschlag; concentrirte Kalilauge wirkt in der Siedhitze zersetzend auf das Nithialin. Bei der Destillation der mit Schwefelammonium gesättigten

weingeistigen Lösung des Binitrobenzins bleibt ausser Schwefel ein braungelber harziger Körper, Azophenylamin oder Semibenzidam $C_6 H_8 N_2$, zurück, der sich aus heissem Alkohol und Aether in gelbe Flocken abscheidet, in kochendem Wasser schmilzt und mit Salzsäure und Schwefelsäure sehr wenig beständige Salze giebt.

§. 729. β Nitranilin $C_6 H_6 (NO_4) N$. Pyrotartonitranil (§. 801) wird mit Sodalösung und etwas kaustischem Natron gekocht, und die beim Erkalten sich ausscheidenden gelben Blätter aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Es schiesst in spröden, fast geschmacklosen langen Nadeln oder in Tafeln an, schmilzt bei 141° und sublimirt bei derselben Temperatur; in Alkohol und Aether ist es leicht, in 45 Thl. kochendem und in 1250 Thl. Wasser von 18°,5 löslich.

Salzsaures β Nitranilin $C_6 H_6 (NO_4) N, H Cl$. Farblose, ziemlich grosse, tafelförmige Krystalle, die in der Wärme etwas Säure verlieren und gelb werden; Wasser scheidet das β Nitranilin fast vollständig ab, Alkalien fällen es krystallinisch und ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst es in der Wärme wieder auf. Eine concentrirte Platinchloridlösung bringt in der warmen Lösung des β Nitranilins in Salzsäure einen gelben Niederschlag $C_6 H_6 (NO_4) N, H Cl, Pt Cl_2$ hervor, der aus einer concentrirten alkoholischen Lösung in haarförmigen, sternförmig gruppirten Nadeln anschiesst; die wässrige Lösung zersetzt sich beim Verdampfen; bedeutend über 100° erhitzt, verpufft das Salz schwach. Beim Auswaschen mit Alkohol und Aether wird dieses Salz zersetzt und es bleibt eine schwerlöslichere gelbe Verbindung $C_6 H_6 (NO_4) N, H Cl, 2 Pt Cl_2$ zurück, die von Alkalien zum Theil mit rother Farbe gelöst wird, zum Theil als rothes Pulver ungelöst bleibt; letzteres wird von Alkohol und Wasser mit rother Farbe aufgenommen.

Salpetersaures β Nitranilin. Glänzende Nadeln, von Wasser zersetzt werdend.

Schwefelsaures β Nitranilin $C_6 H_6 (NO_4) N, S_2 H_2 O_8$. Grosse glänzende Blätter, von Wasser zersetzt werdend.

Oxalsaures β Nitranilin. Feine, sauer reagirende Nadeln, die sich in Wasser schwer lösen. Die Lösung ist gelb.

Weinsaures β Nitranilin. Gelbe Nadeln; es wird von Kali nicht gefällt, sondern mit rother Farbe gelöst.

Durch Schwefelammonium erleidet das β Nitranilin keine Veränderung.

§. 730. Dinitranilin $C_6 H_5 (NO_4)_2 N \left[N \begin{cases} C_6 H_3 (NO_4)_2 \\ H \\ H \end{cases} \right]$.

Das Binitrophenylcitraconimid (§. 804) wird mit einer heissen verdünnten Sodalösung behandelt, wobei sich Kohlensäure entwickelt, ein citraconsaures Alkali gebildet und gelbes, krystallinisches Dinitranilin pulverförmig abgeschieden wird.

Bei freiwilliger Verdunstung der Lösung in einem Gemisch von Alkohol und Aether schiesst es in glänzenden, grüngelblichen und blau schillernden Tafeln an, die geruchlos sind, bei 185° schmelzen und sublimiren, bei stärkerem Erhitzen verpuffen; in kaltem Wasser ist das Dinitranilin wenig, in heissem Wasser und Alkohol ziemlich löslich.

Mit den Säuren geht es keine Verbindungen ein.

Von Schwefelammonium wird es in Nitrazophenylamin verwandelt.

§. 731. Nitrazophenylamin $\text{C}_6\ \text{H}_7\ (\text{N}\ \text{O}_4)\ \text{N}_2$ $\left[\text{N}\left\{\begin{matrix}\text{C}_6\ \text{H}_3\ (\text{N}\ \text{O}_4)\ (\text{N}\ \text{H}_2)\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right. ?\right]$. Dinitranilin wird etwa zwei Stunden mit überschüssigem Schwefelammonium gekocht; es bilden sich lange rothe Nadeln, die man in das salzsaure oder oxalsaure Salz verwandelt, mehrmals umkrystallisirt und in heisser Lösung durch Ammoniak zersetzt; der Niederschlag wird aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Lange, zu Gruppen vereinigte Nadeln, die eine rothe Farbe und in gewisser Richtung goldenen Schein besitzen oder — aus verdünnten Lösungen — röthlich gelbe, glänzende Blättchen; Wasser, Alkohol und Aether lösen sie ziemlich leicht; sie schmelzen und sublimiren bei vorsichtigem Erhitzen, verpuffen bei raschem Erhitzen.

Die Salze werden von Wasser und Alkohol unter Abscheidung der Basis zersetzt.

Salzsaures Nitrazophenylamin $\text{C}_6\ \text{H}_7\ (\text{N}\ \text{O}_4)\ \text{N}_2,\ \text{H}\ \text{Cl} + 2\ \text{aq}.$ Aus concentrirter saurer Lösung in gelblich braunen Nadeln, bei freiwilligem Verdunsten der verdünnten Lösung in zu Gruppen vereinigten Prismen sich absetzend. Das Krystallwasser entweicht über Schwefelsäure und im Vacuum, in der Wärme verliert das Salz auch Säure. Aus Platinchloridlösung scheidet es metallisches Platin ab. Bringt man Krystalle des Salzes in eine kochende Lösung des Magnesiumplatincyanürs (Seite 85), so setzen sich Nitrazophenylamin und braungelbe Blätter von Nitrazophenylaminplatincyanür $2\ [\text{C}_6\ \text{H}_7\ (\text{N}\ \text{O}_4)\ \text{N}_2,\ \text{Cy}\ \text{H},\ \text{Cy}\ \text{Pt}] + 5\ \text{aq}.$ ab, die durch Wasser zersetzt werden.

Salpetersaures Nitrazophenylamin $\text{C}_6\ \text{H}_7\ (\text{N}\ \text{O}_4)\ \text{N}_2,\ \text{N}\ \text{H}\ \text{O}_6$. Die befeuchtete Basis wird mit verdünnter Salpetersäure übergossen; sie verwandelt sich in einen Haufen glänzender Blättchen. Die Lösung des Nitrazophenylamins in heisser verdünnter Salpetersäure zersetzt sich.

Schwefelsaures Nitrazophenylamin $[\text{C}_6\ \text{H}_7\ (\text{N}\ \text{O}_4)\ \text{N}_2]_2,\ \text{S}_2\ \text{H}_2\ \text{O}_8$. Gelbliche Blättchen. Mit schwefelsaurer Thonerde bilden sie kein Doppelsalz.

Oxalsaures Nitrazophenylamin $[\text{C}_6\ \text{H}_7\ (\text{N}\ \text{O}_4)\ \text{N}_2]_2,\ \text{C}_2\ \text{H}_2\ \text{O}_8$. Gelbe Nadeln, oder gelbbraune, in gewisser Richtung das Licht blau reflectirende Säulen, die sich wenig in kaltem Wasser lösen.

§. 732. Trinitranilin (Pikramid) $\text{C}_6\ \text{H}_4\ (\text{N}\ \text{O}_4)_3\ \text{N}$ $\left[\text{N}\left\{\begin{matrix}\text{C}_6\ \text{H}_2\ (\text{N}\ \text{O}_4)_3\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right.\right]$. Rohes noch mit Phosphoroxychlorid gemengtes Trinitrophenylchlorür (§. 718) wird mit kohlensaurem Ammoniak zusammengerieben, die Masse mit heissem Wasser ausgezogen und das zurückbleibende Tritranilin aus Weingeist umkrystallisirt.

Tafeln, im durchscheinenden Lichte dunkelgelb, im reflectirten violett gefärbt und ein hellgelbes Pulver gebend; in Wasser ist das Trinitranilin nicht, in Aether und kaltem Weingeist wenig, in siedendem Weingeist ziemlich löslich. Beim Erhitzen detonirt es. Kalilösung entwickelt damit in der Hitze Ammoniak und bildet pikrinsaures Kali.

Cyananilin $\text{C}_{14}\ \text{H}_{14}\ \text{N}_4\ (2\ \text{C}_6\ \text{H}_7\ \text{N},\ 2\ \text{Cy})$.

§. 733. Es bildet sich beim Einleiten von Cyangas in Anilin.

Das Cyan wird unter Freiwerden von Wärme und Bildung von Blausäure absorbirt, wobei das Anilin sich färbt; man lässt es 12 Stunden im verschlossenen Gefässe stehen, wäscht den gebildeten krystallinischen Niederschlag von Cyananilin mit kaltem Weingeist und krystallisirt aus kochendem Weingeist um.

Farblose, silberglänzende Blättchen, welche ohne Geruch und Geschmack sind, zwischen 210° und 220° schmelzen und sich in etwas höherer Temperatur zersetzen. In Alkohol, Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff, Benzin, den flüchtigen und fetten Oelen ist es wenig löslich.

Die Lösung des Cyananilins in Salzsäure zerlegt sich beim Abdampfen in Salmiak, salzsaures Anilin, Oxamid, Oxanilid und Oxanilamid:

$$C_{14}H_{14}N_4 + 4HO - 2NH_3 = \text{Oxanilid (§. 792)}$$
$$C_{14}H_{14}N_4 + 4HO - 2C_6H_7N = \text{Oxamid (§. 596)}$$
$$C_{14}H_{14}N_4 + 4HO - NH_3 - C_6H_7N = \text{Oxanilamid (§. 791)}.$$

Verdünnte Schwefelsäure wirkt ebenso auf das Cyananilin. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe und in gelinder Wärme entwickeln sich Kohlenoxyd und Kohlensäure, bei stärkerem Erhitzen schweflige Säure und der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse von Sulfanisäure und schwefelsaurem Ammoniak.

Brom zersetzt das Cyananilin mit Heftigkeit; ist Weingeist zugegen, so setzen sich Krystalle von Tribromanilin ab. Wässrige und weingeistige Kalilösung sind selbst in Siedhitze ohne Einwirkung; beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickeln sich Anilin, Ammoniak und Wasserstoff und im Rückstande bleibt kohlensaures Kali.

Chlorkalk und verdünnte Chromsäure geben keine Färbung mit dem Cyananilin.

Es zeigt keine alkalische Reaction.

Salzsaures Cyananilin $C_{14}H_{14}N_4, 2HCl$. Cyananilin wird in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und mit concentrirter Salzsäure das Salz gefällt. Die farblosen Krystalle lösen sich leicht in Wasser und Weingeist, wenig in concentrirter Salzsäure und zersetzen sich im feuchten Zustande. — Die heisse concentrirte Lösung setzt nach dem Vermischen mit Platinchlorid beim Erkalten orangefarbene Nadeln — $C_{14}H_{14}N_4, 2(HCl, PtCl_2)$ — ab, die in Wasser und Alkohol löslich sind, sich aber beim Abdampfen der Lösung zersetzen. — Chlorgold bringt in der weingeistigen Lösung des salzsauren Cyananilins einen orangefarbenen Niederschlag, $C_{14}H_{14}N_4, 2(HCl, AuCl_3)$ — hervor.

Bromwasserstoffsaures Cyananilin. Wird wie vorige Verbindung erhalten und krystallisirt leicht.

Jodwasserstoffsaures Cyananilin. Gleicht der vorigen Verbindung, scheidet aber an der Luft Jod aus.

Salpetersaures Cyananilin $C_{14}H_{14}N_4, 2NHO_6$. Lange, weisse Nadeln, die sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen, in kaltem Wasser wenig und noch weniger in Alkohol und Aether löslich sind. Mit salpetersaurem Silberoxyd bildet es ein krystallisirendes Salz.

Schwefelsaures und oxalsaures Cyananilin sind leicht löslich.

Melanilin $C_{13}H_{13}N_3$ $\left(= \underset{\text{Anilin}}{C_6H_7N} + \underset{\text{Cyananilid}}{C_7H_6N_2}\right)$.

§. 734. Wird trocknes gasförmiges Chlorcyan in eine kalt gehaltene ätherische Lösung des Anilins geleitet, so scheidet sich salzsaures Anilin ab und die abgegossene ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten Cyananilid (§. 753).

$$\underset{\text{2 Aeq. Anilin}}{2\,N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlorcyan}}{\left.\begin{matrix}CN\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Salzsaures Anilin}}{N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right., H\,Cl} + \underset{\text{Cyananilid.}}{N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\CN\\H\end{matrix}\right.}$$

Erhitzt man salzsaures Anilin und Cyananilid, beide in weingeistiger Lösung, mit einander, so vereinigen sie sich zu salzsaurem Melanilin; dieselbe Verbindung entsteht sogleich beim Behandeln des reinen (nicht in Aether gelösten) Anilins mit Chlorcyan oder Bromcyan. — Man löst das harzartige Product in Wasser, fällt mit einem Alkali das Melanilin und krystallisirt es aus verdünntem Weingeist um.

Farblose Blättchen, die sich an der Luft röthen, geruchlos sind und in alkoholischer Lösung bitter schmecken. Sie schmelzen zwischen 120° und 130°, entwickeln zwischen 150° und 170° Anilin und Ammoniak und hinterlassen eine amorphe durchscheinende Masse. In kaltem Wasser ist das Melanilin wenig, in heissem mehr, in Aether, Alkohol, Holzgeist, Aceton, Schwefelwasserstoff, den flüchtigen und fetten Oelen leicht löslich.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Melanilin erst in ein in gelben Säulen krystallisirendes Alkaloid, welches nicht Nitromelanilin ist, dann in eine Säure, welche mit den Alkalien scharlachrothe Salze bildet.

Chlorwasser zu salzsaurem Melanilin gefügt, bildet anfangs salzsaures Chlormelanilin, im Ueberschuss zugesetzt fällt Trichlormelanilin. Brom wirkt ähnlich ein. Ueberschüssiges weingeistiges Jod fällt eine schwarze, zähe Masse.

Weingeistiges Melanilin absorbirt das Cyangas und bildet Bicyanmelanilin und andre Zersetzungsproducte. Mit Chlorkalk und mit Chromsäure giebt das Melanilin keine Reaction. Auf Pflanzenfarben reagirt es kaum. Es fällt nicht die Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalze, giebt mit Zinkvitriol eine schwache Trübung, mit Kupfervitriol, salpetersaurem Silberoxyd und Sublimat flockige Niederschläge und fällt auch Gold- und Platinchlorid.

Mit den Säuren bildet es neutrale, meistens krystallisirbare Salze. Anilin fällt daraus das Melanilin nicht, aber dieses erzeugt auch in den Anilinsalzen keinen Niederschlag.

Salzsaures Melanilin. Es ist leicht löslich und die Lösung trocknet über Schwefelsäure zu einem allmälig krystallinisch werdenden Gummi ein. Platinchlorid bringt darin einen gelben krystallinischen Niederschlag, $C_{13}H_{13}N_3, H\,Cl, Pt\,Cl_2$, hervor, der in kochendem Wasser wenig, noch weniger in Alkohol und nicht in Aether löslich ist. — Goldchlorid zur verdünnten Lösung des salzsauren Melanilins gefügt, setzt allmälig goldgelbe Nadeln, $C_{13}H_{13}N_3, H\,Cl, Au\,Cl_3$, ab, die in Wasser wenig löslich sind. Der in Subli-

matlösung durch Melanilin hervorgebrachte Niederschlag löst sich leicht in Salzsäure und liefert bei der Verdunstung Nadeln.

Bromwasserstoffsaures Melanilin $C_{13}H_{13}N_3, HBr$. Zu Sternen vereinigte Nadeln, in Bromwasserstoffsäure weniger löslich als in Wasser.

Jodwasserstoffsaures Melanilin $C_{13}H_{13}N_3, HJ$. Concentrirte Jodwasserstoffsäure scheidet aus Melanilinlösung ein gelbes, bald erstarrendes Oel ab, das sich in heissem Wasser und in Alkohol löst und an der Luft Jod absetzt.

Fluorwasserstoffsaures Melanilin. In Wasser ziemlich, in Weingeist weniger lösliche, ausgebildete Krystalle.

Salpetersaures Melanilin $C_{13}H_{13}N_3, NHO_6$. Nadeln, die sich aus der heiss gesättigten wässrigen Lösung fast vollständig abscheiden und auch in kochendem Weingeist, aber wenig in Aether löslich sind. Die weingeistige Lösung mit einer weingeistigen Lösung des salpetersauren Silberoxyds vermischt, giebt harte Krystalldrusen $2(C_{13}H_{13}N_3), NAgO_6$.

Schwefelsaures Melanilin $2(C_{13}H_{13}N_3), S_2H_2O_8$. Zu Sternen vereinigte Blättchen; in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser mehr und auch in Alkohol und Aether löslich.

Phosphorsaures Melanilin ist leicht löslich und krystallisirt langsam.

Oxalsaures Melanilin $C_{13}H_{13}N_3, C_2H_2O_8$. Es gleicht dem schwefelsauren Salze; in Aether ist es kaum, in Wasser und Alkohol in der Kälte wenig, in der Siedhitze leicht löslich.

§. 735. Chlormelanilin $C_{13}H_{11}Cl_2N_3$. — Chlorwasser wird so lange zu salzsaurem Melanilin gefügt, als der Niederschlag noch wieder verschwindet; beim Verdunsten setzen sich Nadeln der salzsauren Verbindung ab und Ammoniak fällt aus ihrer Lösung Chlormelanilin.

Aus Weingeist in Blättchen krystallisirend.

Platinchlorid fällt aus der Lösung des salzsauren Salzes ein pomeranzengelbes Krystallmehl $C_{13}H_{11}Cl_2N_3, HCl, PtCl_2$.

§. 736. Bromomelanilin $C_{13}H_{11}Br_2N_3$. — Darstellung wie die des Chlormelanilin. — Aus kochendem Alkohol in Blättchen anschiessend, die in Wasser kaum, in Aether leicht löslich sind und über ihren Schmelzpunkt erhitzt Bromanilin entwickeln.

Salzsaures Bromomelanilin $C_{13}H_{11}Br_2N_3, HCl$. Sternförmig vereinigte, seidenglänzende Nadeln, unter wenig kochendem Wasser zu einem Oel schmelzend. Die kochende Lösung mit Platinchlorid versetzt, scheidet beim Erkalten goldgelbe Schuppen, $C_{13}H_{11}Br_2N_3, HCl, PtCl_2$, aus.

§. 737. Jodmelanilin $C_{13}H_{11}J_2N_3$. Chlorcyan wird durch die ätherische Lösung des Jodanilins geleitet, wobei sich salzsaures Jodmelanilin als durchsichtige, langsam krystallinisch werdende Masse abscheidet; mit Kali wird daraus die Basis gefällt.

Aus Weingeist krystallisirt das Jodmelanilin undeutlich.

Salzsaures Jodmelanilin. Es löst sich wenig in Wasser, scheidet sich beim Erkalten der kochenden Lösung in langsam krystallinisch werdenden Oeltropfen aus. Die Platinverbindung $C_{13}H_{11}J_2N_3, HCl, PtCl_2$ krystallisirt nicht gut.

§. 738. Nitromelanilin $C_{13}H_{11}(NO_4)_2N_3$. — Chlorcyan lässt man auf Nitranilin einwirken.

Gelbe Blättchen, wenig in Alkohol, noch weniger in Aether und nicht in kochendem Wasser löslich; beim Erhitzen entwickeln sie Nitranilin.

Salzsaures Nitromelanilin $C_{13}H_{11}(NO_4)_2N_3, HCl$. In Wasser schwer lösliche Nadeln, deren Lösung mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag $C_{13}H_{11}(NO_4)_2N_3, HCl, PtCl_2$, giebt.

Das schwefelsaure und oxalsaure Salz sind leicht, das salpetersaure Salz ist schwer löslich in Wasser.

§. 739. Cyanomelanilin $C_{15}H_{13}N_5$ ($C_{13}H_{13}N_3, Cy_2$). In die weingeistige Melanilinlösung wird Cyangas geleitet und das nach einigen Stunden in Nadeln angeschossene Cyanomelanilin aus kochendem Weingeist umkrystallisirt.

Blassgelbe Nadeln, nicht in Wasser, ziemlich leicht in Weingeist löslich, beim Erhitzen Anilin und Cyanammonium entwickelnd.

In kalten Säuren löst es sich leicht und wird daraus durch Alkalien wieder gefällt, nach einigen Minuten zersetzt sich aber die Lösung, scheidet Oxamelanil (§. 799) aus, während Salmiak in der Mutterlauge bleibt.

$$\underset{\text{Cyanomelanilin.}}{C_{15}H_{13}N_5} + 4HO = \underset{\text{Oxamelanil.}}{C_{15}H_{11}N_3O_4} + 2NH_3$$

Vom Anilin sich ableitende Imidbasen.

§. 740. Methylanilin $C_7H_9N \left(N\left\{\begin{array}{l}C_6H_5\\ CH_3\\ H\end{array}\right.\right)$. Jod- oder Brommethyl lässt man auf Anilin einwirken und zersetzt das gebildete jodwasserstoffsaure oder bromwasserstoffsaure Methylanilin mit Kali.

Bei 192° siedendes Oel, mit Chlorkalk eine blaue Färbung gebend.

Die Salze sind wenig löslich in Wasser und werden durch Säuren krystallinisch gefällt.

Wird Chlorcyan in die ätherische Lösung geleitet, so entsteht Cyanmethylanilid.

Das Platindoppelsalz $C_7H_9N, HCl, PtCl_2$, fällt als klares Oel, das sich bald in hellgelbe, allmälig schwarz werdende Krystallschuppen verwandelt.

Das oxalsaure Salz krystallisirt leicht, zersetzt sich aber schnell unter Rückbildung von Anilin.

§. 741. Aethylanilin $C_8H_{11}N \left(N\left\{\begin{array}{l}C_6H_5\\ C_2H_5\\ H\end{array}\right.\right)$. Bromäthyl im Ueberschuss bringt man mit Anilin zusammen und erhitzt die Mischung. Concentrirte Kalilauge scheidet aus der bromwasserstoffsauren Verbindung das Aethylanilin ab.

Farbloses, an der Luft sich rasch bräunendes Oel, welches bei 204° siedet und dessen spec. Gew. bei 18° 0,354 ist. Mit Chlorkalk färbt es sich nicht violett.

Mit Schwefelkohlenstoff entwickelt sich langsam Schwefelwasserstoff. Mit Brom bildet es eine neutrale und eine basische Verbindung. Cyangas durch die weingeistige Lösung geleitet, bildet kurze Säulen, wahrscheinlich Cyanäthylanilin. Chlorkohlenoxyd wirkt heftig ein und es entstehen salzsaures Aethylanilin und ein indifferentes Oel. Chlorcyan in die ätherische Lösung geleitet, giebt salzsaures Aethylanilin und Cyanäthylanilid (§. 754). Reines Aethylanilin absorbirt das Chlorcyan unter Wärmeentwickelung und Bildung eines neutralen Oeles und einer salzsauren Verbindung (salzsaures Aethylphenylcyanamid?).

Die Aethylanilinsalze sind leicht löslich.

Salzsaures und oxalsaures Aethylanilin bleiben beim Verdunsten der Lösung als strahlenförmige Masse.

Platinchlorid und das salzsaure Aethylanilin in concentrirten Lösungen vermischt, scheiden ein Oel ab, das nach einiger Zeit krystallisirt; $C_8 H_{11} N, H Cl, Pt Cl_2$; aus verdünnteren Lösungen setzen sich lange gelbe Nadeln ab.

Aus Sublimat und Goldchloridlösung fällt die salzsaure Verbindung sich rasch zersetzende Oele.

Bromwasserstoffsaures Aethylanilin $C_8 H_{11} N, H Br$. Beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung in grossen Tafeln anschiessend, die in gelinder Wärme unzersetzt sublimiren, bei raschem Erhitzen in Anilin und Bromäthyl zerfallen.

Das salpetersaure und schwefelsaure Aethylanilin sind noch nicht in fester Form erhalten.

§. 742. Aethylchloranilin $C_8 H_{10} Cl N$ $\left[N \left\{ \begin{matrix} C_6 H_4 Cl \\ C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \right. \right]$.

Es bildet sich aus Chloranilin und Bromäthyl. — Noch unter 0° flüssiges, nach Anisöl riechendes Oel von hohem Siedpunkt.

Das schwefelsaure und oxalsaure Salz krystallisiren, die Platinverbindung nicht.

Aethylbromanilin $C_8 H_{10} Br N$. Aus Bromanilin und Bromäthyl darzustellen. Es gleicht dem Aethylchloranilin.

Die Platinverbindung ist ein zähes Oel.

Aethylnitranilin $C_8 H_{10} N_2 O_4$. Bromäthyl lässt man auf Nitranilin wirken. — Aus heissem Wasser in gelben Sternen anschiessend, die leicht in Weingeist und Aether löslich sind. — Die Salze sind farblos, lösen sich leicht in Wasser und krystallisiren erst beim Abdampfen der Lösung bis fast zur Trockne.

Das in Salzsäure gelöste Aethylnitranilin scheidet auf Zusatz von Platinchlorid bald Schuppen, $C_8 H_{10} N_2 O_4, H Cl, Pt Cl_2$, ab.

§. 743. **Amylanilin** $C_{11} H_{17} N \left[N \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_5 H_{11} \\ H \end{matrix} \right. \right]$. Anilin wird mit überschüssigem Bromamyl im Wasserbade erhitzt oder mehrere Tage kalt stehen gelassen und das sich bildende bromwasserstoffsaure Amylanilin mit Kali zersetzt.

Farbloses Oel, das bei gewöhnlicher Temperatur nach Rosen, in der Wärme widerlich nach Fuselöl riecht, bei 258⁰ siedet und sich in Aether löst.

Chlorcyan bildet bei Einwirkung auf eine ätherische Amylanilinlösung Cyanamylanilid.

Mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Oxalsäure bildet das Amylanilin fettglänzende Krystalle, die sich in Wasser wenig lösen und beim Erhitzen damit als ein beim Erkalten wieder erstarrendes Oel erheben. Die Platinverbindung wird salbenartig gefällt und krystallisirt erst nach längerer Zeit.

§. 744. **Cetylanilin** $C_{22} H_{39} N \left[N \left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_{16} H_{33} \\ H \end{matrix} \right. \right]$. Cetyljodür (§. 518) wird mit überschüssigem Anilin im Wasserbade erwärmt, das jodwasserstoffsaure Anilin mit Wasser entfernt, das Cetylanilin in das salzsaure Salz verwandelt und dieses mit Kali zersetzt; man krystallisirt aus kochendem Alkohol um.

Silberglänzende Blättchen, die bei 42⁰ schmelzen und bei 28⁰ wieder zu einer warzigen Masse erstarren; in Wasser sind sie nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Das Cetylanilin fällt die Metallsalze nicht und reagirt auch nicht auf Pflanzenfarben.

Salzsaures Cetylanilin. Glänzende Nadeln. Nach dem Vermischen der weingeistigen Lösung mit Platinchlorid fällt Wasser röthlich gelbe, krystallinische Flocken.

Salpetersaures Cetylanilin. Glänzende Nadeln.

Schwefelsaures Cetylanilin fällt auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung.

Oxalsaures Cetylanilin. Farblose Nadeln.

Vom Anilin sich ableitende Nitrilbasen.

§. 745. **Methyläthylanilin** $C_9 H_{13} N \left[\left\{ \begin{matrix} C_6 H_5 \\ C H_3 \\ C_2 H_5 \end{matrix} \right. \right]$. Aethylanilin wird mit Jodmethyl 2 Tage lang im Wasserbade behandelt; aus den Krystallen der jodwasserstoffsauren Verbindung scheidet Kali das Methyläthylanilin, welches dem Aethylanilin ähnlich riecht, aber mit Chlorkalk sich nicht färbt.

Die Salze sind leicht löslich und meistens nicht krystallisirbar.

Die Platinverbindung fällt als nicht erstarrendes Oel.

§. 746. **Biäthylanilin** $C_{10}H_{15}N\left[N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.\right]$. Bromäthyl lässt man auf Aethylanilin einwirken. — Wasserhelles, an der Luft sich nicht färbendes Oel, von 0,936 spec. Gew. bei 18° und bei 213°,5 siedend. Von Bromäthyl wird es bei 100° nicht verändert.

Bromwasserstoffsaures Biäthylanilin $C_{10}H_{15}N, HBr$. Grosse, vierseitige Tafeln, welche sich leicht in Wasser lösen, bei gelindem Erwärmen schmelzen und sublimiren, bei raschem Erhitzen sich in Aethylanilin und Bromäthyl zersetzen.

Die Platinverbindung $C_{10}H_{15}N, HCl, PtCl_2$, scheidet sich beim Vermischen concentrirter Lösungen von salzsaurem Biäthylanilin und Platinchlorid als bald krystallinisch erstarrendes Oel, aus verdünnten Lösungen nach einiger Zeit in gelben Krystallen ab. In Wasser und Weingeist sind sie weniger löslich, als die entsprechende Aethylanilinverbindung.

§. 747. **Methylamylanilin** $C_{12}H_{19}N\left[N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C\ H_3\\C_5H_{11}\end{matrix}\right.\right]$. Angenehm riechendes Oel, welches bei Destillation des Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat auftritt. Die Platinverbindung $C_{12}H_{19}N, HCl, PtCl_2$, ist ein krystallinischer Niederschlag.

§. 748. **Aethylamylanilin** $C_{13}H_{21}N\left[N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right.\right]$. Bromäthyl lässt man auf Amylanilin oder Bromamyl auf Aethylanilin einwirken. — Farbloses, bei 262° siedendes Oel.

Salzsaures und bromwasserstoffsaures Aethylamylanilin krystallisiren; letzteres zerfällt bei der Destillation in Aethylanilin und Bromamyl.

Die Platinverbindung $C_{13}H_{21}N, HCl, PtCl_2$, fällt als gelbe zähe Flüssigkeit, die sich in bei 100° schmelzende Krystalle verwandelt.

§. 749. **Biamylanilin** $C_{16}H_{27}N\left[N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right.\right]$. Bromamyl lässt man auf Amylanilin 2 Tage bei 100° einwirken. Zwischen 275° und 280° siedendes Oel, wie Amylanilin riechend. — Die Salze sind kaum löslich in Wasser; erwärmt man das Biamylanilin mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, so erhebt sich das gebildete Salz als Oel und erstarrt.

Die Platinverbindung $C_{16}H_{27}N, HCl, PtCl_2$, fällt als gelbes, schnell erstarrendes Oel; weingeistige Lösungen liefern sogleich Krystalle.

§. 750. **Dicetylanilin** $C_{38}H_{71}N\left[N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_{16}H_{33}\\C_{16}H_{33}\end{matrix}\right.\right]$. Ein Gemisch von Cetylanilin und Cetyljodür wird auf 110° erwärmt, die Krystalle von jodwasserstoffsaurem Dicetylanilin werden mit etwas Weingeist abgewaschen und durch Kochen mit einer weingeistigen Kalilösung zerlegt; die Basis verwandelt

man wieder in die salzsaure Verbindung und krystallisirt diese mehrmals aus Weingeist um.

Das Dicetylanilin gleicht dem Cetylanilin, ist aber leichter schmelzbar als dieses und erstarrt beim Erkalten sehr langsam; in heissem Weingeist ist es wenig löslich und setzt sich daraus in Warzen ab.

Salzsaures Dicetylanilin ist körnig. Die weingeistige Lösung giebt mit Platinchlorid einen weisslichen Niederschlag, $C_{38}H_{71}N, HCl, PtCl_2$, der sich leicht in heissem Alkohol und Aether löst.

Jodwasserstoffsaures Dicetylanilin krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in Warzen.

Vom Anilin sich ableitende Ammoniumbasen.

§. 751. Triäthylphenylammoniumoxydhydrat $C_{12}H_{21}NO_2$ $[N(C_6H_5)(C_2H_5)_3HO_2]$. Man erhält es durch Digestion des Jodürs mit Silberoxyd und Wasser; die bittere und alkoholische Lösung giebt nach dem Abdampfen das Hydrat, welches bei der Destillation in Wasser, Elaylgas und Diäthylanilin zerfällt:

$$C_{12}H_{21}NO_2 = 2HO + \underset{\text{Elayl}}{C_2H_4} + \underset{\text{Diäthylanilin.}}{C_{10}H_{15}N}$$

Triäthylphenylammoniumchlorür krystallisirt leicht und giebt mit Platinchlorid einen gelben amorphen, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether nicht löslichen Niederschlag, $C_{12}H_{20}NCl, PtCl_2$.

Das Jodür wird durch 12stündiges Erhitzen des Diäthylanilins mit Jodäthyl auf 100° als krystallinische Masse erhalten.

Das salpetersaure, schwefelsaure und oxalsaure Salz krystallisiren leicht.

§. 752. Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat $C_{14}H_{25}NO_2$ $[N(C_6H_5)(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})HO_2]$. Das aus dem Jodür mit Silberoxyd abgeschiedene Hydrat liefert bei der Destillation Wasser, Elayl und Methylamylanilin:

$$C_{14}H_{25}NO_2 = 2HO + \underset{\text{Elayl}}{C_2H_4} + \underset{\text{Methylamylanilin.}}{C_{12}H_{19}N}$$

Die Platinverbindung $C_{14}H_{24}NCl, PtCl_2$, ist ein blassgelber, nicht krystallinischer Niederschlag.

Das Jodür ist ein in Wasser lösliches, krystallisirbares Sal , das beim Erhitzen des Aethylamylanilins mit Jodmethyl im Wasserbade sich bildet.

Anilide (§. 36).

§. 753. Cyananilid $C_7H_6N_2$ $\left[N\begin{cases}Cy\\C_6H_5\\H\end{cases}\right]$. Bereitung §. 734. Röthliche, dem Colophonium in der Zerreiblichkeit, Durchsichtigkeit und

muschligen Bruch gleichende Masse, die in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich ist; Wasser fällt es aus diesen Lösungen als dickliches, allmälig krystallinisch werdendes Product. In der Hitze wird es zersetzt. In weingeistiger Lösung mit einer Lösung von salzsaurem Anilin erwärmt, entsteht salzsaures Melanilin.

§. 754. Cyanäthylanilid $C_9 H_{10} N_2$ $\left[N \begin{cases} Cy \\ C_6 H_5 \\ C_2 H_5 \end{cases}\right]$. Chlorcyan wird in eine ätherische Lösung des Aethylanilin geleitet.

Ohne Zersetzung bei 271° siedende Flüssigkeit, die schwach basische Eigenschaften besitzt. —

Die salzsaure Verbindung giebt mit Platinchlorid grosse, orangefarbene Prismen.

Cyanamylanilid (§. 743).

§. 755. Oxaluranilid $C_9 H_9 N_3 O_6$ $\left[N \begin{cases} C_3 H_3 N_2 O_6 \\ C_6 H_5 \\ H \end{cases}\right]$. Gepulverte Parabansäure (§. 137) wird mit Anilin erhitzt, oder die weingeistige Lösung mit Anilin vermischt.

Weisses krystallinisches, aus mikroscopischen Nadeln bestehendes Pulver; in kochendem Wasser ist es nicht, in kochendem Weingeist kaum löslich, beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit Kalilauge erwärmt, entwickelt es Ammoniak und Anilin, mit concentrirter Schwefelsäure Kohlensäure und Kohlenoxyd und im Rückstande bleiben schwefelsaures Ammoniak und Sulfanilsäure.

§. 756. Formanilid $C_7 H_7 N O_2$ $\left[N \begin{cases} C H O_2 \\ C_6 H_5 \\ H \end{cases}\right]$. Es entsteht zugleich mit dem Oxanilid beim Erhitzen des oxalsauren Anilins auf 160° bis 180°. — Man zieht das Formanilid mit kaltem Weingeist aus, verdunstet, entfernt ein sich ausscheidendes braunes Product und erhält bei fernerem Abdampfen das Formanilid in Oeltropfen, bei freiwilligem Verdunsten in Säulen.

Dem Harnstoff ähnliche Säulen bei 46°, unter Wasser noch unter 46° schmelzend und mehrere Tage flüssig bleibend; schon bei 100° verdampfen sie und reagiren neutral. In Wasser, besonders heissem ist das Formanilid ziemlich löslich.

Mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt es Ameisensäure, beim Erwärmen mit concentrirter Kohlenoxyd und es entsteht Sulfanilsäure; mit Kalilauge gekocht entwickelt sich Anilin.

§. 757. Acetanilid $C_8 H_9 N O_2$ $\left[N \begin{cases} C_2 H_3 O_2 \\ C_6 H_5 \\ H \end{cases}\right]$. Es entsteht aus Anilin und Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorür. — Die Substanzen wirken unter Wärmeentwickelung auf einander ein; man wäscht das Product mit kaltem Wasser und krystallisirt es aus kochendem Wasser um.

Farblose, glänzende Blättchen, in kaltem Wasser kaum, in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich; sie schmelzen bei 112° und destilliren ohne Zersetzung. Von kochender Kalilauge wird das Acetanilid wenig angegriffen, mit schmelzendem Kalihydrat entwickelt es Anilin.

§. 758. Butyranilid $C_{10} H_{13} N O_2$ $\left[N \begin{cases} C_4 H_7 O_2 \\ C_6 H_5 \\ H \end{cases}\right]$. Anilin lässt man auf Buttersäureanhydrid oder Butylchlorür einwirken; Wasser scheidet es als Oel ab, das aber beim Schütteln erstarrt; man krystallisirt aus schwachem

Weingeist um. Schöne Blättchen, die sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, bei 90° schmelzen und ohne Zersetzung destilliren. — Verhalten gegen Kali wie beim Acetanilid.

§. 759. Valeranilid $C_{11}H_{15}NO_2$ $\left[N\begin{cases}C_5H_9O_2\\C_6H_5\\H\end{cases}\right]$. Auf Valeriansäureanhydrid lässt man Anilin einwirken und reinigt das rohe Valeranilid durch Krystallisation aus Weingeist. — Feine sehr glänzende Nadeln, bei etwa 115° schmelzend und grösstentheils ohne Veränderung über 220° destillirend; in Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Verhalten gegen Kali wie beim Acetanilid.

Caprylanilid $C_{14}H_{21}NO_2$ entsteht wahrscheinlich aus Anilin und Caprylsäureanhydrid.

Angelanilid wird der in glänzenden Nadeln krystallisirende und unter heissem Wasser schmelzende Körper sein, der sich aus Angelicasäureanhydrid und Anilin bildet.

§. 760. Sulfophenylanilid $C_{12}H_{11}NS_2O_4$ $\left[N\begin{cases}C_6H_5S_2O_4\\C_6H_5\\H\end{cases}\right]$. Anilin und Sulfophenylchlorür lässt man auf einander wirken. Das Product krystallisirt aus Alkohol in kleinen amethystfarbenen Krystallen, die auch in Aether leicht löslich sind.

Dianilide (§. 40.)

§. 761. Carbanilamid (wahrscheinlich Anilinharnstoff) $C_7H_8N_2O_2$ $\left[N_2\begin{cases}C\,O_2\\H\,(C_6H_5)\\H_2\end{cases}\right]$. Es bildet sich beim Einleiten von Cyansäuredampf in Anilin,

$$\underset{\text{Cyansäure}}{CNHO_2} + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_7N} = C_7H_8N_2O_2;$$

oder scheidet sich nach einigen Stunden aus den Lösungen von schwefelsaurem Anilin und cyansaurem Kali ab; oder beim Vermischen von Anilin mit einer Chlorcyanlösung, durch Einleiten von Chlor in wässrige Blausäure dargestellt; endlich beim Vermischen von Cyansäure-Phenyläther mit Ammoniak (§. 712). Farblose Blättchen oder Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, in kochendem, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. — In der Hitze schmilzt das Carbanilamid, einige Grad über dem Schmelzpunkt entwickelt es Ammoniak, worauf der Rückstand erstarrt, der erst in höherer Temperatur wieder schmilzt und destillirt; der beim Aufhören der Ammoniakentwickelung bleibende feste Rückstand ist ein Gemenge von Carbanilid und Cyanursäure,

$$\underset{\text{Carbanilamid}}{6\,(C_7H_8N_2O_2)} = 3\,NH_3 + \underset{\text{Carbanilid}}{3\,(C_{13}H_{12}N_2O_4)} + \underset{\text{Cyanursäure.}}{C_3H_3N_3O_6}$$

Verdünnte Säuren und Alkalien sind selbst beim Kochen ohne Einwirkung auf das Carbanilamid; Kalihydrat entwickelt beim Schmelzen Ammoniak und Anilin und concentrirte Schwefelsäure bildet damit Sulfanilsäure unter Kohlensäureentwickelung.

Mit Säuren geht das Carbanilamid keine Verbindung ein.

Nitrocarbanilamid $C_7H_7(NO_4)N_2O_2$ krystallisirt in langen gelben Nadeln, die bei Einwirkung des feuchten Chlorcyans auf Nitranilin entstehen.

§. 762. **Carbanilid** $C_{13}H_{12}N_2O_2 \left[N_2\left\{\begin{matrix}CO_2\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right.\right]$. Bei Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf Anilin bildet sich diese Verbindung; es findet Wärmeentwickelung statt und entsteht ein Gemenge von salzsaurem Anilin und Carbanilid, von welchen ersteres mit heissem Wasser ausgezogen und das zurückbleibende Carbanilid aus Alkohol umkrystallisirt wird. — Wasser und Cyansäure-Phenyläther setzen sich in Kohlensäure und Carbanilid um (§. 712); es entsteht bei trockner Destillation des Carbanilids (§. 761) und bei Zersetzung des Sulfocarbanilids mit weingeistigem Kali (§. 763).

Seidenglänzende Nadeln, die bei 205° schmelzen, ohne Zersetzung destilliren, sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Concentrirte Schwefelsäure entwickelt damit Kohlensäure und bildet Sulfanilsäure; mit concentrirter Kalilauge gekocht oder mit Kalihydrat geschmolzen, werden Anilin und kohlensaures Kali gebildet; eine ähnliche Zersetzung findet beim raschen Erhitzen der feuchten Substanz statt.

§. 763. **Sulfocarbanilid** $C_{13}H_{12}N_2S_2 \left[N_2\left\{\begin{matrix}CS_2\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right.\right]$. Schwefelkohlenstoff und Anilin werden für sich oder in weingeistiger Lösung gemischt; Schwefelwasserstoff entwickelt sich und nach einigen Tagen setzen sich Krystalle des Sulfocarbanilids ab. — Bei der Destillation von Sulfocyankalium, Anilin und Schwefelsäure geht dieselbe Verbindung über.

Eigenthümlich riechende Tafeln oder Krystallschuppen, bittrer als alle bekannten Stoffe schmeckend; in Wasser sind sie wenig, leicht in Weingeist und Aether löslich; bei 140° schmelzen sie und destilliren ohne Zersetzung.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird Anilin entwickelt und kohlensaures Kali und Schwefelkalium bleiben im Rückstande. Concentrirte Kohlensäure entwickelt schweflige Säure und Kohlensäure und es entsteht Sulfanilsäure.

Weingeistige Kalilösung oder Quecksilberoxyd tauschen den Schwefel des Sulfocarbanilids gegen Sauerstoff aus, wodurch Carbanilid gebildet wird (§. 762).

§. 764. **Oxanilamid** $C_8H_8N_2O_4 \left[N_2\left\{\begin{matrix}C_2O_4\\H(C_6H_5)\\H_2\end{matrix}\right.\right]$. Es bildet sich bei Zersetzung des Cyanilins durch Salzsäure; Salmiak und salzsaures Anilin werden mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann wird mit Wasser ausgekocht und vom ungelösten Oxanilid filtrirt; das Filtrat verdampft man und behandelt den Rückstand mit kochendem Weingeist, welcher das Oxanilamid auszieht.

Schneeweisse, seidenglänzende Flocken, als zartes Pulver sublimirend, in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, nicht in kaltem Wasser löslich. — Von concentrirter Kalilauge wird es ohne Zersetzung gelöst, aber beim längern Stehen der Lösung werden Anilin und Ammoniak in Freiheit gesetzt. — Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es Kohlenoxyd, Kohlensäure, schwefelsaures Ammoniak und Sulfanilsäure.

§. 765. **Oxanilid** $C_{14}H_{12}N_2O_4 \left[N_2\left\{\begin{matrix}C_2O_4\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right.\right]$. Bei trockner Destillation des oxalsauren Anilins und der Oxanilsäure, ferner bei Zersetzung des Cyananilins durch Salzsäure entsteht diese Verbindung. — Weisse perlglänzende Schuppen, bei 245° schmelzend, bei 320° kochend und grösstentheils unverändert destillirend; in Wasser und kochendem Aether ist das Oxanilid unlöslich, in kochendem absolutem Alkohol löst es sich wenig. — Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte ohne Veränderung aufgenommen, in der Wärme entstehen Kohlenoxyd, Kohlensäure und Sulfanilsäure; Kalilauge ist in Siedhitze ohne Einwirkung, schmelzendes Kalihydrat entwickelt Anilin; kochende Salpetersäure entwickelt rothe Dämpfe; Brom entwickelt mit Heftigkeit Bromwasserstoff und Aether zieht dann eine krystallisirende Substanz aus.

§. 766. **Succinanilid** $C_{16}H_{16}N_2O_4 \left[N_2\begin{cases}C_4H_4O_4\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{cases}\right]$. Gepulverte Bernsteinsäure wird mit überschüssigem Anilin 8 bis 10 Minuten im Schmelzen erhalten, mit kochendem Wasser Succinanil (§. 773) ausgezogen und das zurückbleibende Succinanilid aus heissem Weingeist umkrystallisirt, woraus es sich in kleinen Nadeln absetzt. Es entsteht auch bei Einwirkung des Succinylchlorürs auf Anilin.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt es Anilin.

§. 767. **Suberanilid** $C_{20}H_{24}N_2O_4 \left[N_2\begin{cases}C_8H_{12}O_4\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{cases}\right]$. Etwa gleiche Vol. Korksäure und Anilin werden 10 Minuten geschmolzen, die geschmolzene Masse wird mit dem gleichen Vol. Alkohol übergossen, worin sie sich löst, aber gleich darauf wieder erstarrt, und zuletzt aus kochendem Alkohol umkrystallisirt; aus der Mutterlauge fällt Wasser den Rest des Suberanilids, während Suberanilsäure in Lösung bleibt. — Blättchen, die sich in kaltem Wasser kaum, in kaltem Alkohol wenig, in kochendem Alkohol und Aether leicht lösen; sie schmelzen bei 183°, geben bei der Destillation ein Oel, das beim Erkalten erstarrt und hinterlassen etwas Kohle.

Kochendes Ammoniak und Kalilauge greifen das Suberanilid nicht an, schmelzendes Kalihydrat entwickelt Anilin.

§. 768. **Malanilid** $C_{16}H_{16}N_2O_6 \left[N_2\begin{cases}C_4H_4O_6\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{cases}\right]$. Anilin und Aepfelsäure werden bis zum Schmelzen erhitzt und einige Stunden in gelindem Sieden erhalten; den Rückstand kocht man mit Wasser aus, welches das Malanil (§. 775) löst, das Malanilid ungelöst lässt. Letzteres wird aus kochendem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Glänzende Krystallflittern, bei 175° schmelzend, in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung sich verflüchtigend. In Wasser, Salzsäure, Ammoniak und verdünnter Kalilauge ist das Malanilid kaum, auch in Alkohol und Aether schwer löslich; von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Wärme und von Salpetersäure mit gelblicher Farbe gelöst. — Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wird ein Theil gelöst, während sich eine schmierige Verbindung an der Oberfläche abscheidet; diese wird auf Zusatz von Wasser in ein weisses, unlösliches, kalifreies Pulver verwandelt, krystallisirt aus Alkohol in kleinen Krystallgruppen und Nadeln, schmilzt über 225° und giebt in höherer Temperatur ein krystallinisches Sublimat. (Soll Tartanilid (§. 769) sein?)

§. 769. **Tartanilid** $C_{16}H_{16}N_2O_8 \left[N_2\begin{cases}C_4H_4O_8\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{cases}\right]$. Man erhitzt weinsaures Anilin auf 150°, zieht aus der braunen und theilweise geschmolzenen Masse das Tartanil mit kochendem Wasser aus, welches das Tartanilid ungelöst lässt; dieses wird von kochendem Weingeist aufgenommen, woraus es beim Erkalten in feinen Nadeln anschiesst. Bei 250° verändern sie sich noch nicht, bis zum Schmelzen erhitzt, werden sie zersetzt, können aber etwas unter dem Schmelzpuncte bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt werden. Das Tartanilid ist in Wasser nicht, in Aether schwer und in kochendem Alkohol auch nur wenig löslich; Schwefelsäure löst es mit Leichtigkeit, heisse Salzsäure schwierig, Salpetersäure unter theilweiser Zersetzung; Kalilauge lässt es selbst beim Kochen unverändert.

Wird das Tartanilid in kalt gehaltne concentrirte Schwefelsäure getragen, so löst es sich, und Wasser fällt ein krystallinisches Pulver, das in Wasser nicht, in Alkohol sehr schwer auflöslich ist und beim Kochen mit Sodalösung zum Theil gelöst wird, ohne dass sich Krystalle abscheiden.

Traubensaures Anilin scheint sich beim Erhitzen wie das weinsaure Salz zu verhalten.

§. 770. **Itaconanilid** $C_{17}H_{16}N_2O_4\left[N_2\begin{cases}C_5H_4O_4\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{cases}\right]$. Itaconsäure wird mit Anilin etwas über 182° erhitzt und der Rückstand aus kochendem Alkohol umkrystallisirt; oder man lässt Citraconchlorür (§. 656) auf Anilin einwirken. — Grosse, leichte, den Fettsäuren gleichende Blättchen, welche bei 185° schmelzen und sich in kleinen Mengen sublimiren lassen, sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in kochendem und nicht in kaltem Wasser lösen. Säuren und wässrige Alkalien lassen sie selbst beim Kochen unverändert, von concentrirter Schwefelsäure werden sie gelöst, durch Wasser wieder unzersetzt gefällt. — Das Itaconanilid löst sich leicht in einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure, und Wasser fällt aus der Lösung Quintinitroitaconanilid $C_{17}H_{11}(NO_4)_5N_2O_4$, welches ein blassgelbes, amorphes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver ist und bei Behandlung mit Alkalien kein Nitranilin liefert.

Trianilide (§. 42).

§. 771. **Citranilid** $C_{24}H_{23}N_3O_8\left[N_3\begin{cases}C_6H_5O_8\\(C_6H_5)_3\\H_3\end{cases}\right]$. Das in heissem Wasser unlösliche gelbe Pulver, welches beim Erhitzen einer Mischung von Anilin und Citronensäure sich bildet, wird in starkem Alkohol gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Es setzen sich sechsseitige Tafeln von Citrobianil und kleine Prismen ab; letztere sind das Citranilid. Dieses ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol, daraus in concentrisch gruppirten feinen Nadeln anschiessend; von Kalilauge und Ammoniak werden sie beim Kochen nicht angegriffen.

Anile (§. 38).

§. 772. **Oxamelanil** $C_{15}H_{11}N_3O_4\left[N\begin{cases}C_2O_4\\C_{13}H_{11}N_2?\end{cases}\right]$. Die Lösung des Cyanomelanilin in Salzsäure setzt nach einigen Minuten eine gelbliche Masse von Oxamelanil ab:

$$\underset{\text{Cyanomelanilin.}}{C_{15}H_{13}N_5} + 4HO = \underset{\text{Oxamelanil.}}{C_{15}H_{11}N_3O_4} + 2NH_3$$

Es ist in Wasser kaum, in kochendem Weingeist schwierig löslich; aus letzterem setzt es sich in krystallinischen Krusten (und harzig) ab. Ammoniak und Kali zur weingeistigen Lösung gefügt, fällen Melanilin und Oxalsäure bleibt in Lösung; beim Kochen des Oxamelanils mit Salzsäure entstehen Oxalsäure, Anilin und andere Producte; die weingeistige Lösung mit etwas Ammoniak versetzt, giebt mit Silberlösung einen gelben Niederschlag. Bei trockner Destillation liefert es Cyansäure-Phenyläther.

§. 773. **Succinanil** $C_{10}H_9NO_4\left[N\begin{cases}C_4H_4O_4\\C_6H_5\end{cases}\right]$. Darstellung siehe §. 766. Lange Nadeln, die in kochendem Wasser und in Alkohol, aber nicht in kaltem Wasser löslich sind und bei der Destillation unverändert überzugehen scheinen. Von kochender Kalilauge wird das Succinanil nicht verändert; Kalihydrat entwickelt Anilin. Beim Kochen mit Ammoniak verwandelt es sich in Succinaminsäure.

§. 774. **Pyrotartranil** $C_{11}H_{11}NO_4\left[N\begin{cases}C_5H_6O_4\\C_6H_5\end{cases}\right]$. Anilin wird mit Brenzweinsäure 10 Minuten etwas über 100° erhitzt, dann die Masse mit heissem Wasser ausgezogen; beim Erkalten entsteht ein krystallinischer, aus mikrosco-

pischen Nadeln bestehender Niederschlag von Pyrotartranil. Es schmilzt bei 98° und in kochendem Wasser, sublimirt bei 140° und geräth bei etwa 300° ins Sieden, wobei es zersetzt wird. In kochendem Wasser ist es wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich; von den wässrigen Alkalien wird es gelöst und in Pyrotartranilsäure verwandelt; schmelzendes Kalihydrat entwickelt Anilin. Sehr concentrirte Salpetersäure führt es in Pyrotartonitranil über.

Pyrotartonitranil $C_{11}H_{10}(NO_4)NO_4 \left[N\left\{\begin{matrix}C_5H_6O_4\\C_6H_4(NO_4)\end{matrix}\right.\right]$. Wasser fällt es aus der salpetersauren Lösung als bald erstarrendes Oel; aus kochendem Weingeist scheidet es sich in langen Nadeln ab, die bei 155° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren; in Wasser ist es kaum, leichter in Alkohol und Aether löslich. Kochendes Ammoniak führt es in Pyrotartonitranilsäure über, fixe Alkalien scheiden βNitranilin (§. 729) ab.

§. 775. Malanil $C_{10}H_9NO_6 \left[N\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_6\\C_6H_5\end{matrix}\right.\right]$. Darstellung s. §. 768. Es krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, oder auch in kleinen Tafeln und perlmutterglänzenden Flittern; in heissem Wasser, in Alkohol und Aether ist es löslich; es schmilzt nahe bei 170° und giebt, zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt, ein feines Sublimat. Beim Kochen mit wässrigem Ammoniak geht das Malanil in Malanilsäure über.

In concentrirter Salpetersäure löst es sich ohne Gas- und Wärmeentwickelung und Wasser fällt ein Harz und einen krystallinischen Körper, der durch Lösen in heissem Wasser in feinen, aber noch unreinen Nadeln erhalten und beim Kochen mit Sodalösung oder Kalilauge ohne Zersetzung gelöst wird.

§. 776. Tartani $C_{10}H_9NO_8 \left[N\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_8\\C_6H_5\end{matrix}\right.\right]$. Darstellung siehe §. 769. Weisses, feinkörniges Pulver und perlmutterglänzende Blättchen, die von Wasser und Alkohol leicht, von Aether schwierig gelöst werden, über 200° unverändert sublimiren und erst bei 230° schmelzen und sich zersetzen. Beim Kochen mit Ammoniak geht das Tartanil in Tartanilsäure über. Die Salpetersäure wirkt darauf wie auf das Tartanilid ein.

§. 777. Citraconanil $C_{11}H_9NO_4 \left[N\left\{\begin{matrix}C_5H_4O_4\\C_6H_5\end{matrix}\right.\right]$. Citraconsäurelösung wird mit Anilin gekocht, oder Citraconsäureanhydrid mit Anilin zusammengebracht; dieselbe Verbindung entsteht auf Zusatz von Anilin zu citraconsaurem Ammoniak, oder bei Destillation der Mesaconsäure mit Anilin oder endlich beim Erhitzen der Itaconanilsäure. — Farblose Nadeln, die bei 96° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen über 100° ohne Zersetzung sublimiren; der Dampf reizt zum Husten und riecht schwach nach Rosen. In Wasser ist das Citraconanil wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich; auch von concentrirter Schwefelsäure wird es aufgenommen, und von Wasser wieder unverändert gefällt.

Von einer kalt gehaltenen Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure wird es in Citracondinitranil verwandelt.

Citracondinitranil $C_{11}H_7N_3O_{12} \left[N\left\{\begin{matrix}C_5H_4O_4\\C_6H_3(NO_4)_2\end{matrix}\right.\right]$. Man giesst die Lösung des Citraconanils in Salpeter- und Schwefelsäure in Eiswasser und krystallisirt den Niederschlag aus kochendem Alkohol um. — Farblose, concentrisch vereinigte Nadeln, die leicht in Alkohol, wenig in Wasser löslich sind, beim Erhitzen schmelzen und verpuffen. Säuren scheinen ohne Einwirkung darauf zu sein. — Kohlensaure Alkalien bilden zuerst Citracondinitranilsäure und scheiden dann Dinitranilin (§. 730) ab.

Citraconjodanil $C_{11}H_8JNO_4 \left[N\left\{\begin{matrix}C_5H_4O_4\\C_6H_4J\end{matrix}\right.\right]$. Jodanilin wird mit überschüssiger Citraconsäure gekocht und das in Wasser wenig lösliche Product aus kochendem Wasser umkrystallisirt. — Feine gelbliche Nadeln, sehr löslich in Alkohol und beim Schmelzen zum Theil unverändert sublimirend.

§. 778. Citrobianil $C_{18}H_{16}N_2O_8$ $\left[N_2\begin{cases}C_6H_5O_8\\(C_6H_5)_2H\end{cases}\right]$. Darstellung siehe §. 771. Sechsseitige Tafeln, die in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich sind und beim Kochen mit Ammoniak in Citrobianilsäure verwandelt werden.

Anilsäuren (§. 46).

§. 779. Sulfanilsäure (Anilinschwefelsäure) $C_6H_7NS_2O_6$ $\left[\begin{matrix}NH(C_6H_5)(S_2O_4)\\H\end{matrix}\Big\}O_2\right]$. Sie entsteht beim Erwärmen des Anilins, des Formanilids, Oxanilids, Carbanilids und anderer Anilide mit Schwefelsäure, auch beim Behandeln des nitrosulfophenylsauren Ammoniaks mit Schwefelwasserstoff. Die Lösung des Anilins in wenig überschüssiger Schwefelsäure wird zur Trockne verdunstet und der Rückstand unter fortwährendem Umrühren behutsam so lange erhitzt, als noch Wasser und Anilin entweichen; man krystallisirt dann aus heissem Wasser um. — Eine bessere Methode ist das beim Erhitzen des oxalsauren Anilins auf 180° bleibende Gemenge von Formanilid und Oxanilid mit Schwefelsäure zum Brei anzurühren und im Kolben so lange vorsichtig zu erhitzen, als noch Aufbrausen von Kohlensäure und Kohlenoxyd erfolgt, den Rückstand darauf der feuchten Luft darzubieten, den sich bildenden Krystallbrei mit kaltem Wasser zu waschen und aus kochendem Wasser umzukrystallisiren.

Farblose, glänzende rhombische Tafeln, wenig löslich in kaltem, reichlicher in heissem Wasser und in Weingeist noch weniger als in Wasser; beim Erhitzen verkohlen sie ohne vorher zu schmelzen und geben schweflige Säure und ein erstarrendes Oel, das mit Wasser sich in schwefligsaures Anilin verwandelt. Chlorwasser färbt die wässrige Lösung roth, Bromwasser macht sie milchig und es setzt sich allmälig ein weisser Niederschlag ab; Salpetersäure wirkt erst beim Erwärmen ein; mit Natronkalk erhitzt, geht Anilin über.

Die Sulfanilsäure treibt die Kohlensäure aus, neutralisirt die Basen vollständig und wird aus den concentrirten Lösungen ihrer Salze durch Mineralsäuren in feinen Nadeln abgeschieden.

Sulfanilsaures Ammoniak $C_6H_6(NH_4)NS_2O_6$. Glänzende, sechsseitige Tafeln, welche bei 100° matt werden und in stärkerer Hitze schweflige Säure und dasselbe Oel wie die Säure liefern.

Sulfanilsaures Natron $C_6H_6NaNS_2O_6 + 4aq$. Grosse Tafeln oder Nadeln, die nicht in Aether, aber in kochendem Weingeist und Wasser löslich sind und beim Erhitzen schmelzen und sich aufblähen.

Sulfanilsaures Baryt. In Wasser ziemlich lösliche Säulen.

Sulfanilsaures Kupferoxyd $C_6H_6CuNS_2O_6 + 4aq$. Schwarzgrüne, stark glänzende, kurze harte Säulen, die erst über 100° das Krystallwasser verlieren.

Sulfanilsaures Silberoxyd. Glänzende Schuppen.

Sulfanilsaures Anilin. Wässriges Anilin wird mit Sulfanilsäure gesättigt; beim Verdunsten erhält man erst Nadeln der Säure, dann Blätter des Salzes.

§. 780. Carbanilsäure (Anthranilsäure, viell. Salicylaminsäure) $C_7H_7NO_4$ $\left[\begin{matrix}NH(C_6H_5)(CO_2)\\H\end{matrix}\Big\}O_2\right]$. Concentrirte Kalilauge wird mit Indigo gekocht unter Ersetzung des verdampfenden Wassers und in die kochende Masse Braunstein getragen; scheidet sich beim Stehen an der Luft kein Indigo mehr ab, so löst man die Masse in Wasser, übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt, neutralisirt das Filtrat wieder mit Kali und zieht aus der zur Trockne gebrachten Masse das carbanilsaure Kali mit Weingeist aus; die durch Essigsäure aus dem Kalisalz gefällten noch braunen Krystalle der Carbanilsäure reinigt man durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle.

Die Carbanilsäure krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen und Säulen, die sich wenig in kaltem, mehr in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether lösen, bei etwa 132° schmelzen und unzersetzt sublimiren.

Unterwirft man sie mit Sand gemengt der trocknen Destillation, so zerfällt sie in Kohlensäure und Anilin:

$$\underset{\text{Carbanilsäure}}{C_7H_7NO_4} = CO_4 + \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_7N}$$

Phosphorsäureanhydrid verkohlt sie beim Erhitzen. Concentrirte Schwefelsäure bildet mit ihr eine eigenthümliche Säure und erst in der Wärme wird Kohlensäure entwickelt und Schwefelsäure gebildet.

Salpetrige Säure führt eine warme, verdünnte Lösung der Carbanilsäure in Salicylsäure über:

$$\underset{\text{Carbanilsäure}}{C_7H_7NO_4} + NO_3 = \underset{\text{Salicylsäure.}}{C_7H_6O_6} + HO + 2N.$$

Carbanilsaurer Kalk $C_7H_6CaNO_4$. Rhomboëdrische Krystalle, wenig löslich in kaltem, mehr in heissem Wasser.

Carbanilsaures Silberoxyd $C_7H_6AgNO_4$. Die verdünnte, heisse Lösung des vorigen Salzes setzt beim Vermischen mit Silberlösung glänzende Blättchen dieser Verbindung ab.

Das carbanilsaure Ammoniak fällt auch die Kupfer-, Blei- und Silbersalze.

§. 781. Oxanilsäure $C_8H_7NO_6 \left[\begin{matrix} NH\,(C_6H_5)\,(C_2O_4) \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \Big]$.
Anilin wird mit einem grossen Ueberschuss an Oxalsäure etwa 10 Minuten stark erhitzt, mit Wasser die Masse ausgekocht, welches Oxanilid ungelöst lässt und beim Erkalten oxanilsaures Anilin abscheidet; dieses zerlegt man durch Kochen mit Barytwasser und das Barytsalz mit der genau hinreichenden Menge Schwefelsäure; aus dem Filtrat krystallisirt beim Verdunsten die Oxanilsäure.

Schöne Blätter, leicht in Alkohol und kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser löslich. Beim Erhitzen entwickeln sie Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser und liefern Oxanilid:

$$2(\underset{\text{Oxanilsäure}}{C_8H_7NO_6}) = 2HO + CO_2 + CO_4 + \underset{\text{Oxanilid.}}{C_{14}H_{12}N_2O_4}.$$

Von Kalilauge, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird die Oxanilsäure beim Kochen in Anilin und Oxalsäure zerlegt.

Die Salze geben beim Kochen mit Kali oder den concentrirten Säuren Anilin.

Oxanilsaures Ammoniak. Neutrales $C_8H_6(NH_4)NO_6$. In kaltem Wasser wenig, in heissem leicht lösliche Blätter. Saures $C_8H_6(NH_4)NO_6$, $C_8H_7NO_6$. Es wird aus der Lösung des vorigen durch Salzsäure gefällt, und bildet in kaltem Wasser wenig lösliche Schuppen.

Oxanilsaurer Baryt $C_8H_6BaNO_6$. Das Ammoniaksalz bringt in Chlorbarium einen krystallinischen Niederschlag hervor, der aus kochendem Wasser in Schuppen anschiesst.

Oxanilsaurer Kalk $C_8H_6CaNO_6$. Nadelbüschel, die wie das Barytsalz dargestellt werden.

Oxanilsaures Silberoxyd $C_8H_6AgNO_6$. Weisse Tafeln, kaum in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

Oxanilsaures Anilin. Saures. $C_8H_6(H, C_6H_7N)NO_6$, $C_8H_7NO_6$. Es entsteht bei Darstellung der Oxanilsäure. Bräunliche, verfilzte Fäden, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, aus Salzsäure unverändert anschiessend, beim Erhitzen in Anilin, Kohlensäure, Wasser und Oxanilid zerfallend.

§. 782. Succinanilsäure $C_{10} H_{11} N O_6$ $\left[\left.\begin{matrix} N H (C_6 H_5)(C_4 H_4 O_4) \\ H \end{matrix}\right\} O_2\right]$. Succinanil wird mit verdünntem weingeistigem Ammoniak gekocht und mit Salpetersäure neutralisirt; die beim Erkalten erkaltenen Krystalle werden aus Weingeist umkrystallisirt.

Längliche Blätter, bei 155° schmelzend, stärker erhitzt in Wasser und Succinanil zerfallend, wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird Anilin entwickelt. —

Aus den Lösungen der Salze fällen Mineralsäuren die Succinanilsäure krystallinisch.

Das Ammoniaksalz besteht aus in Wasser ziemlich löslichen verwirrten Krystallen. Es fällt nicht Chlorcalcium-, nur concentrirte Chlorbariumlösung und bringt in Eisenoxydulsalzen einen gelblich weissen, in Kupfervitriol einen hellblauen, in Silberlösung einen weissen Niederschlag $C_{10} H_{10} Ag N O_6$ hervor.

§. 783. Pyrotartranilsäure $C_{11} H_{13} N O_6$ $\left[\left.\begin{matrix} N H (C_6 H_5)(C_5 H_6 O_4) \\ H \end{matrix}\right\} O_2\right]$. In Pyroweinsäureanhydrid wird Anilin getropft und die allmälig krystallinisch werdende Masse aus heissem Wasser oder wässrigem Weingeist umkrystallisirt.

Verdünnte Alkalien verwandeln beim Kochen das Pyrotartranil in dieselbe Verbindung.

Glänzende, voluminöse Nadeln, leicht in Alkohol und Aether, wenig in Wasser löslich, bei 147° schmelzend, Wasser abgebend und dann in Pyrotartranil übergehend. — Durch überschüssige kochende Kalilauge wird die Pyrotartranilsäure zersetzt. Sie treibt die Kohlensäure aus, wird aber selbst aus ihren Salzen durch Essigsäure abgeschieden.

Dass Ammoniaksalz ist eine strahlige, in kaltem Wasser leicht lösliche Masse, die beim Kochen mit Wasser Ammoniak verliert. Die Lösung fällt nicht Chlorbarium und Chlorcalcium, Zinkvitriol erst nach einiger Zeit, Kupfervitriol bläulich, Eisenchlorid röthlich und Sublimat weiss.

Das Kalisalz löst sich leicht in Wasser.

Das Natronsalz krystallisirt undeutlich; das Barytsalz schiesst in krystallinischen Körnern an und das Kalksalz bildet Nadeln.

Das Bleisalz $C_{12} H_{12} Pb N O_6$ ist ein weisser, allmälig krystallinisch werdender Niederschlag, der in kochendem Wasser und essigsaurem Bleioxyd löslich ist.

Das Silbersalz ist ein weisser pulveriger Niederschlag, der beim Verdunsten seiner Lösung in kleinen Krystallen erhalten wird.

Pyrotartronitranilsäure $C_{11} H_{12} (N O_4) N O_6$ $\left[\left.\begin{matrix} N H (C_6 H_4 [N O_4])(C_5 H_6 O_4) \\ H \end{matrix}\right\} O_2\right]$. Pyrotartronitranil wird in verdünnte kochende Sodalösung getragen; es scheidet sich βNitranilin ab und aus der Lösung fällt Salpetersäure die Pyrotartronitranilsäure in gelblichen Flocken.

Mikroscopische Krystalle, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, etwas über 150° schmelzend. — Die Salze sind zum Theil sehr wenig beständig.

Das Ammoniaksalz ist syrupartig.

Das Kalisalz zersetzt sich leicht in der Lösung.

Das Silbersalz $C_{11} H_{11} Ag (N O_4) N O_6$ ist ein weisser, flockiger Niederschlag.

§. 784. Suberanilinsäure $C_{14}H_{19}NO_6 \left[\begin{matrix}NH(C_6H_5)(C_8H_{12}O_4)\\ H\end{matrix}\right\}O_2\Big]$.
Darstellung siehe §. 767. Man verdunstet die weingeistige Lösung der Suberanilsäure; welche sich als beim Erkalten fest werdendes Oel ausscheidet, löst sie in heissem Ammoniak und fällt sie wieder durch Salzsäure.

Aus der heissen ammoniakalischen Lösung scheidet sie sich auf Zusatz von Salzsäure beim Erkalten ölförmig oder in undeutlichen Krystallen ab, die in kaltem Wasser nicht, in heissem wenig, in Aether leicht löslich sind, bei 128° schmelzen und bei trockner Destillation ein Oel geben, welches beim Erkalten erstarrt; wird das letztere mit Aether ausgezogen, so bleibt ein weisses Pulver, das in grossen Mengen kochendem Alkohol oder Aether sich löst und daraus sich wieder krystallinisch abscheidet; dieses scheint Suberanil zu sein.

Suberanilsaures Ammoniak besteht aus kleinen, in Wasser leicht löslichen Körnern. In Chlorbarium bringt es einen Niederschlag hervor, der sich aus heissem Wasser in Flocken abscheidet; Chlorcalcium wird ebenfalls gefällt und der Niederschlag löst sich in heissem Wasser; in Kupfersalzen entsteht ein blauer, in Eisensalzen ein gelblicher, in Bleisalzen ein weisser und in Silbersalzen auch ein weisser Niederschlag: $C_{14}H_{18}AgNO_6$.

§. 785. Malanilsäure $C_{10}H_{11}NO_8 \left[\begin{matrix}NH(C_6H_5)(N_4H_4O_6)\\ H\end{matrix}\right\}O_2\Big]$.
Malanil wird mit Ammoniak gekocht und das körnige Salz von malanilsaurem Ammoniak mit Barytwasser, und das Barytsalz wieder mit Schwefelsäure zerlegt; die beim Verdunsten des Filtrats erhaltene Säure wird aus Weingeist umkrystallisirt.

Schwach glänzende, aus kleinen Nadeln zusammengesetzte Krystallkörner, die in Wasser, Alkohol und in geringer Menge in Aether löslich sind und bei 145° schmelzen. — Beim Abdampfen der Lösung mit etwas Säure entsteht wieder Malanil.

Die Malanilsäure treibt die Kohlensäure aus nnd bildet meistens leicht lösliche Salze.

Malanilsaures Ammoniak fällt Kalkwasser nicht, giebt mit Bleizucker einen weissen, mit Eisenchlorid einen gelben Niederschlag.

Malanilsaurer Baryt. Kugelförmige Krystallaggregate, die in Wasser in bedeutender Menge, nicht in Salmiak löslich sind.

Malanilsaures Silberoxyd $C_{10}H_{10}AgNO_8$. Weisser Niederschlag, aus wässriger Lösung in Krystallflittern anschiessend.

§. 786. Tartanilsäure $C_{10}H_{11}NO_{10} \left[\begin{matrix}NH(C_6H_5)(C_4H_4O_8)\\ H\end{matrix}\right\}O_2\Big]$.
Tartanil wird mit Ammoniak gekocht, mit Barytwasser tartanylsaurer Baryt gefällt, und aus diesem mit Schwefelsäure dieTartanilsäure abgeschieden.

Stark glänzende farblose Blättchen, die bei 180° unter theilweiser Zersetzung schmelzen, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether weit weniger löslich sind.

Tartanilsaures Ammoniak giebt über Schwefelsäure verdunstet eine leicht lösliche, efflorescirende Krystallmasse; Kalkwasser, Chlorcalcium und Chlorbarium werden nicht davon gefällt, in Barytwasser entsteht ein starker weisser, in Eisenchlorid ein gelber Niederschlag.

Tartanilsaurer Baryt $C_{10}H_{10}BaNO_{10}$. Unregelmässige, glänzende Krystallflittern, die in kochendem Wasser bedeutend löslich sind.

Tartanilsaures Silberoxyd $C_{10}H_{10}AgNO_{10}$. Weisses etwas lösliches Pulver.

§. 787. **Itaconanilsäure** $C_{11}H_{11}NO_6 \left[\begin{matrix} NH(C_6H_5)(C_5H_4O_4) \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \Big]$ Itaconsäure im Ueberschuss wird mit Anilin zur Trockne verdunstet und der Rückstand etwas über 100° erwärmt. — Grosse farblose Nadeln, in Alkohol leichter löslich als in Wasser, bei 189° unter theilweiser Zersetzung schmelzend, bei 260° in Wasser, Citraconanil, Citraconsäure, Itaconanilid und Itaconsäure zerfallend.

Die Salze sind ziemlich beständig und zerlegen sich nur wenig beim Kochen ihrer wässrigen Lösung; Mineralsäuren fällen aus der Lösung Itaconanilsäure.

Das Natronsalz ist leicht löslich.

Das Barytsalz $C_{11}H_{10}BaNO_6$ besteht aus einer gummigen, nicht krystallisirbaren, leicht löslichen Masse.

Das Kupfersalz $C_{11}H_{10}CuHO_6$ ist ein hellblauer, krystallinischer Niederschlag.

Das Bleisalz fällt erst als käsiger Niederschlag, der in der Flüssigkeit mit der Zeit krystallinisch wird.

Das Silbersalz $C_{11}H_{10}AgNO_6$ wird als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich in kochendem Wasser löst und daraus in glänzenden Nadeln anschiesst.

§. 788. **Citraconanilsäure** $C_{11}H_{11}NO_6$. Citraconanil wird mit verdünntem Ammoniak gekocht, mit Essigsäure versetzt und der aus Citraconanilsäure und Citraconanil bestehende Niederschlag in einem heissen Gemisch von Alkohol und Aether gelöst, woraus zuerst die Citraconanilsäure anschiesst.

Kleine glänzende Krystalle, die sich in kaltem Wasser kaum lösen und beim Schmelzen in Wasser und Citraconanil zerfallen. —

Die sauer reagirende Lösung mit kohlensaurem Baryt erwärmt liefert nur citraconsauren Baryt. Silberlösung bringt aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung einen weissen Niederschlag hervor, der sich bei Behandlung mit heissem Wasser schwärzt und Krystalle von citraconsaurem Silberoxyd absetzt.

Citracondinitranilsäure $C_{11}H_9(NO_4)_2NO_6$. Citracondinitranil wird kurze Zeit mit verdünnter Sodalösung gekocht, und mit Salzsäure nach dem Erkalten die Citracondinitranilsäure als gelber Niederschlag gefällt, der aus Alkohol in grossen, fast farblosen Nadeln anschiesst. — Das Silbersalz ist ein aus hellgelben Schuppen bestehender Niederschlag.

§. 789. **Citrobianilsäure** $C_{18}H_{18}N_2O_{10}$. Citrobianil kocht man mit concentrirtem Ammoniak, fällt mit Salzsäure die Citrobianilsäure als käsigen Niederschlag, der aus Alkohol in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt. In Alkohol ist die Säure leicht, in Wasser wenig löslich; sie schmilzt bei etwa 153° und zerlegt sich dabei in Wasser und Citrobianil.

Das Barytsalz $C_{18}H_{17}BaN_2O_{10}$ ist ein weisser, amorpher Niederschlag.

Das Silbersalz $C_{18}H_{17}AgN_2O_{10}$ ist gleichfalls ein weisser Niederschlag.

Das citrobianilsaure Anilin $C_{18}H_{17}(H, C_6H_7N)N_2O_{10}$ krystallisirt in farblosen Blättchen.

Citranilsäure $C_{12}H_{11}NO_{10}$. Einbasisches citronensaures Anilin wird auf 140° — 150° erhitzt, der Rückstand in Wasser gelöst, woraus er bei freiwilligem Verdunsten in warzigen Krusten anschiesst und durch Behandeln mit Thierkohle gereinigt.

In Alkohol ist die Citranilsäure leicht löslich.

Das Silbersalz $C_{12}H_{10}AgNO_{10}$ wird durch Silberlösung aus der mit Ammoniak neutralisirten alkoholischen Lösung der Säuren als weisser Niederschlag erhalten; aus dem Filtrat scheiden sich krystallinische Warzen ab. Die

wässrige mit Ammoniak versetzte Lösung der Citranilsäure giebt mit Silberlösung einen käsigen Niederschlag $C_{12} H_{10} Ag N O_{10}, Ag H O_2$.

Citranilsaures Anilin $C_{12} H_{10} (H, C_6 H_7 N) N O_{10}$. In Alkohol sehr lösliche Warzen.

Benzoylgruppe.

(Vgl. §. 674).

§. 790. Benzoyl $C_{14} H_{10} O_4 \left(\begin{matrix} C_7 H_5 O_2 \\ C_7 H_5 O_2 \end{matrix}\right)$. Den Benzoesäure-Phenyläther hielt man früher für Benzoyl. — Bei Behandlung des Benzoyljodürs mit Quecksilber bilden sich Jodquecksilder und ein angenehm riechendes Oel, welches wahrscheinlich das Benzoyl ist:

$$\underset{\text{Benzoyljodür}}{2\, C_7 H_5 O_2 J} + 2\, Hg = 2\, Hg J + \underset{\text{Benzoyl.}}{C_{14} H_{10} O_4}$$

Benzaldehyd (Bittermandelöl) $C_7 H_6 O_2$.

§. 791. Er entsteht aus dem Benzalkohol durch oxydirende Substanzen und durch Einwirkung derselben auf Amygdalin, Mandelsäure, Zimmtöl und Zimmtsäure, Styracin und Styron, Stilben, den Proteïnstoffen; ferner aus dem Amygdalin bei der Gährung mit Emulsin, bei trockner Destillation des Zuckers, aus Chlorbenzoyl und Wasserstoffkupfer und bei Destillation eines Gemenges von ameisensaurem Kalk und benzoesaurem Kalk:

$$\underset{\text{Ameisensaurer Kalk}}{C H Ca O_4} + \underset{\text{Benzoesaurer Kalk}}{C_7 H_5 Ca O_4} = \underset{\text{Kohlensaurer Kalk}}{C Ca_2 O_6} + \underset{\text{Bittermandelöl.}}{C_7 H_6 O_2} \; ^{*)}$$

Durch kaltes Auspressen vom fetten Oele befreite bittre Mandeln — in welchen Amygdalin und Emulsin enthalten sind — lässt man mit Wasser zum Brei angerührt 12 oder 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und destillirt darauf. Mit den Wasserdämpfen gehen Bittermandelöl und Blausäure über, und der grösste Theil des ersteren, aber noch blausäurehaltig, scheidet sich unter dem Wasser in der Vorlage ab; um aus dem Wasser das gelöste Bittermandelöl zu gewinnen, wird es nochmals der Destillation unterworfen, es verflüchtigt sich dann mit den zuerst übergehenden Wasserdämpfen. Zur Reinigung, namentlich zur Abscheidung der Blausäure, schüttelt man das rohe Bittermandelöl mit dem 3- bis 4fachen Vol. einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron, presst die erhaltene Krystallmasse (§. 794) ab, wäscht

*) Diese Reaction spricht für die Ansicht, dass das Benzoyl Formyl-Phenyl, das Bittermandelöl also Formyl-Phenylaldehyd $C\,(C_6 H_5)\left.\begin{matrix} O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$ ist.

sie mit kaltem Weingeist und zerlegt sie mit einer Lösung von kohlensaurem Natron; das ausgeschiedene Oel wird mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt.

Die durch Destillation mit Wasser erhaltenen Kirschlorbeer-, Pfirsichblätter- und Traubenkirschenöle bestehen hauptsächlich aus dem Benzaldehyd.

Das Bittermandelöl ist ein farbloses, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Liquidum, von angenehmem Geruch und scharfem aromatischem Geschmack; sein spec. Gew. ist 1,043; es siedet bei 180° und brennt mit leuchtender Flamme; es mischt sich mit Weingeist und Aether in jedem Verhältniss und löst sich in 30 Thl. Wasser.

An der Luft nimmt es Sauerstoff auf und geht in Benzoësäure über.

Die Dämpfe durch ein mit Bimsteinstücken gefülltes rothglühendes Rohr geleitet, zerfallen in Benzin und Kohlenoxyd,

$$\underset{\text{Bittermandelöl.}}{C_7 H_6 O_2} = \underset{\text{Benzin.}}{C_6 H_6} + C O_2$$

Trocknes Chlor oder Brom entwickeln Salzsäure oder Bromwasserstoff und Chlorbenzoyl oder Brombenzoyl werden gebildet; Jod wirkt nicht ein; mit feuchtem Chlorgas giebt das noch blausäurehaltige Bittermandelöl einen krystallinischen Körper (§. 816); rauchende Schwefelsäure und Chlorschwefel veranlassen die Bildung desselben Körpers.

Englische Schwefelsäure löst das Bittermandelöl in der Kälte ohne Zersetzung, die erst beim Erwärmen eintritt. Schwefelsäureanhydrid bildet eine eigenthümliche Säure, deren Barytsalz löslich und zähe und deren Magnesia- und Zinksalz krystallirbar ist.

Gewöhnliche Salpetersäure oxydirt es beim Kochen langsam zu Benzoesäure; rauchende Salpetersäure oder ein Gemisch derselben mit Schwefelsäure bilden Nitrobittermandelöl.

Salzsäure mit blausäurehaltigem wässrigem Bittermandelöls unter 100° verdunstet, hinterlässt eine Verbindung von Blausäure mit Bittermandelöl, beim Kochen entsteht Mandelsäure. Cyansäuredampf wird unter Erhitzung vom Bittermandelöl absorbirt und ein weisses aus Weingeist krystallisirbares Pulver scheidet sich ab.

Beim Erhitzen mit Phosphorchlorid wird Phosphoroxychlorid und Chlorbenzol gebildet.

Kalium soll sich ohne Wasserstoffentwickelung im Bittermandelöl lösen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht unter Wasserstoffentwickelung benzoesaures Kali. Weingeistiges Kali zerlegt es in Benzalkohol und benzoesaures Kali. Das blausäurehaltige Bittermandelöl geht in Berührung mit wässrigem Kali, oder das reine Bittermandelöl in Berührung mit Cyankalium in Benzoin über. Ammoniak verwandelt es in Hydrobenzamid, ähnlich wirken Harnstoff und Anilin. Schwefelammonium bildet mehrere schwefelhaltige Producte.

Mit Ammoniak und Schwefelkohlenstoff bilden sich Krystalle einer schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindung (Sulfocyanbenzoyl §. 815).

Mit den sauren schwefligsauren Alkalien geht das Bittermandelöl krystallisirende Verbindungen ein.

Mit Zinnchlorid bildet es schöne Krystalle, die sich beim Trocknen zersetzen.

§. 792. Bittermandelwasser, Kirschlorbeerwasser und Kirschenwasser sind im Wesentlichen Auflösungen des blausäurehaltigen Bittermandelöls in Wasser, die man durch Destillation der ausgepressten bittern Mandeln, der Blätter von Prunus laurocerasus und der mit den Kernen zerstossenen wilden Kirschen erhält. Da die medicinische Wirksamkeit dieser Wasser wohl im Verhältniss zu der darin enthaltenen Blausäure steht, so wendet man zu ihrer Prüfung die §. 95 beschriebene Blausäurebestimmung mit titrirter Silberlösung an.

§. 793. Nitrobittermandelöl $\mathrm{C_7 H_5 (N O_4) O_2}$. In rauchende Salpetersäure, oder in das 15 — 20fache Vol. einer Mischung von 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Schwefelsäure tropft man bei guter Abkühlung Bittermandelöl, fällt nach einigen Stunden die Nitroverbindung mit Wasser, presst sie ab und krystallisirt aus heissem Weingeist um. — Weisse, glänzende Nadeln, die in der Kälte schwach, beim Erwärmen angenehm riechen, bei 46° schmelzen und in kleinen Mengen unzersetzt verdampfen. In kaltem Wasser sind sie kaum, mehr in heissem und leicht in Weingeist, Aether, Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure löslich. — An der Luft bleibt das Nitrobittermandelöl unverändert, mit oxydirenden Substanzen behandelt, geht es in Nitrobenzoesäure über.

Chlor bildet im Sonnenlicht Nitrobenzoylchlorür; Brom wirkt erst über 100° zersetzend.

Beim Erwärmen mit wässrigem Kali entsteht nitrobenzoesaures Kali, ebenso mit weingeistigem Kali; Wasser scheidet aus der mit weingeistigem Kali behandelten Masse ein braunes Harz ab, während sich das Kalisalz löst.

Wässriges oder weingeistiges Ammoniak bilden Trinitrohydrobenzamid.

Schwefelwasserstoff scheidet aus der weingeistigen Lösung Nitrosulfobittermandelöl.

Weingeistige Schwefelammoniumlösung verwandelt es in der Wärme in nicht näher untersuchte Producte.

Blausäure löst das Nitrobittermandelöl leicht, verdunstet man nach einigen Stunden die Lösung, so bleibt eine zähe Masse, die aus heissem Wasser sich in Tropfen ausscheidet und beim Kochen mit Salzsäure Salmiak und eine andere in Wasser lösliche Substanz liefert. — Cyankalium verwandelt das Nitrobittermandelöl schnell.

Harnstoff löst sich in geschmolzenem Nitrobittermandelöl unter Wasserentwickelung; die undurchsichtige Masse ist schwer in Weingeist, dagegen leicht in salzsäurehaltigem Weingeist löslich, welcher wieder Harnstoff und Nitrobittermandelöl bildet.

Mit den sauren schwefligsauren Alkalien geht es Verbindungen ein.

§. 794. Schwefligsaures Bittermandelöl-Ammonium. Die Verbindung ist nicht in fester Form zu erhalten; mit einer gesättigten Lösung von saurem schwefligsaurem Ammoniak ist Bittermandelöl in jedem Verhältniss mischbar, Ammoniak trübt die Lösung und nach einiger Zeit scheidet sich ein dem Hydrobenzamid ähnlicher Körper ab. Bei raschem Erhitzen der trocknen Verbindung mit Kalk treten Amarin und Lophin auf.

Schwefligsaures Bittermandelöl-Kalium. Beim Vermischen von Bittermandelöl mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Kali

sie mit kaltem Weingeist und zerlegt sie mit einer Lösung von kohlensaurem Natron; das ausgeschiedene Oel wird mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt.

Die durch Destillation mit Wasser erhaltenen Kirschlorbeer-, Pfirsichblätter- und Traubenkirschenöle bestehen hauptsächlich aus dem Benzaldehyd.

Das Bittermandelöl ist ein farbloses, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Liquidum, von angenehmem Geruch und scharfem aromatischem Geschmack; sein spec. Gew. ist 1,043; es siedet bei 180° und brennt mit leuchtender Flamme; es mischt sich mit Weingeist und Aether in jedem Verhältniss und löst sich in 30 Thl. Wasser.

An der Luft nimmt es Sauerstoff auf und geht in Benzoësäure über.

Die Dämpfe durch ein mit Bimsteinstücken gefülltes rothglühendes Rohr geleitet, zerfallen in Benzin und Kohlenoxyd,

$$\underset{\text{Bittermandelöl.}}{C_7 H_6 O_2} = \underset{\text{Benzin.}}{C_6 H_6} + C O_2$$

Trocknes Chlor oder Brom entwickeln Salzsäure oder Bromwasserstoff und Chlorbenzoyl oder Brombenzoyl werden gebildet; Jod wirkt nicht ein; mit feuchtem Chlorgas giebt das noch blausäurehaltige Bittermandelöl einen krystallinischen Körper (§. 816); rauchende Schwefelsäure und Chlorschwefel veranlassen die Bildung desselben Körpers.

Englische Schwefelsäure löst das Bittermandelöl in der Kälte ohne Zersetzung, die erst beim Erwärmen eintritt. Schwefelsäureanhydrid bildet eine eigenthümliche Säure, deren Barytsalz löslich und zähe und deren Magnesia- und Zinksalz krystallirbar ist.

Gewöhnliche Salpetersäure oxydirt es beim Kochen langsam zu Benzoesäure; rauchende Salpetersäure oder ein Gemisch derselben mit Schwefelsäure bilden Nitrobittermandelöl.

Salzsäure mit blausäurehaltigem wässrigem Bittermandelöls unter 100° verdunstet, hinterlässt eine Verbindung von Blausäure mit Bittermandelöl, beim Kochen entsteht Mandelsäure. Cyansäuredampf wird unter Erhitzung vom Bittermandelöl absorbirt und ein weisses aus Weingeist krystallisirbares Pulver scheidet sich ab.

Beim Erhitzen mit Phosphorchlorid wird Phosphoroxychlorid und Chlorbenzol gebildet.

Kalium soll sich ohne Wasserstoffentwickelung im Bittermandelöl lösen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht unter Wasserstoffentwickelung benzoesaures Kali. Weingeistiges Kali zerlegt es in Benzalkohol und benzoesaures Kali. Das blausäurehaltige Bittermandelöl geht in Berührung mit wässrigem Kali, oder das reine Bittermandelöl in Berührung mit Cyankalium in Benzoin über. Ammoniak verwandelt es in Hydrobenzamid, ähnlich wirken Harnstoff und Anilin. Schwefelammonium bildet mehrere schwefelhaltige Producte.

Mit Ammoniak und Schwefelkohlenstoff bilden sich Krystalle einer schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindung (Sulfocyanbenzoyl §. 815).

Mit den sauren schwefligsauren Alkalien geht das Bittermandelöl krystallisirende Verbindungen ein.

Mit Zinnchlorid bildet es schöne Krystalle, die sich beim Trocknen zersetzen.

§. 792. Bittermandelwasser, Kirschlorbeerwasser und Kirschenwasser sind im Wesentlichen Auflösungen des blausäurehaltigen Bittermandelöls in Wasser, die man durch Destillation der ausgepressten bittern Mandeln, der Blätter von Prunus laurocerasus und der mit den Kernen zerstossenen wilden Kirschen erhält. Da die medicinische Wirksamkeit dieser Wasser wohl im Verhältniss zu der darin enthaltenen Blausäure steht, so wendet man zu ihrer Prüfung die §. 95 beschriebene Blausäurebestimmung mit titrirter Silberlösung an.

§. 793. Nitrobittermandelöl $\text{Є}_7\text{H}_5(\text{NO}_4)\text{O}_2$. In rauchende Salpetersäure, oder in das 15 — 20fache Vol. einer Mischung von 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Schwefelsäure tropft man bei guter Abkühlung Bittermandelöl, fällt nach einigen Stunden die Nitroverbindung mit Wasser, presst sie ab und krystallisirt aus heissem Weingeist um. — Weisse, glänzende Nadeln, die in der Kälte schwach, beim Erwärmen angenehm riechen, bei 46° schmelzen und in kleinen Mengen unzersetzt verdampfen. In kaltem Wasser sind sie kaum, mehr in heissem und leicht in Weingeist, Aether, Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure löslich. — An der Luft bleibt das Nitrobittermandelöl unverändert, mit oxydirenden Substanzen behandelt, geht es in Nitrobenzoesäure über.

Chlor bildet im Sonnenlicht Nitrobenzoylchlorür; Brom wirkt erst über 100° zersetzend.

Beim Erwärmen mit wässrigem Kali entsteht nitrobenzoesaures Kali, ebenso mit weingeistigem Kali; Wasser scheidet aus der mit weingeistigem Kali behandelten Masse ein braunes Harz ab, während sich das Kalisalz löst.

Wässriges oder weingeistiges Ammoniak bilden Trinitrohydrobenzamid.

Schwefelwasserstoff scheidet aus der weingeistigen Lösung Nitrosulfobittermandelöl.

Weingeistige Schwefelammoniumlösung verwandelt es in der Wärme in nicht näher untersuchte Producte.

Blausäure löst das Nitrobittermandelöl leicht, verdunstet man nach einigen Stunden die Lösung, so bleibt eine zähe Masse, die aus heissem Wasser sich in Tropfen ausscheidet und beim Kochen mit Salzsäure Salmiak und eine andere in Wasser lösliche Substanz liefert. — Cyankalium verwandelt das Nitrobittermandelöl schnell.

Harnstoff löst sich in geschmolzenem Nitrobittermandelöl unter Wasserentwickelung; die undurchsichtige Masse ist schwer in Weingeist, dagegen leicht in salzsäurehaltigem Weingeist löslich, welcher wieder Harnstoff und Nitrobittermandelöl bildet.

Mit den sauren schwefligsauren Alkalien geht es Verbindungen ein.

§. 794. Schwefligsaures Bittermandelöl-Ammonium. Die Verbindung ist nicht in fester Form zu erhalten; mit einer gesättigten Lösung von saurem schwefligsaurem Ammoniak ist Bittermandelöl in jedem Verhältniss mischbar, Ammoniak trübt die Lösung und nach einiger Zeit scheidet sich ein dem Hydrobenzamid ähnlicher Körper ab. Bei raschem Erhitzen der trocknen Verbindung mit Kalk treten Amarin und Lophin auf.

Schwefligsaures Bittermandelöl-Kalium. Beim Vermischen von Bittermandelöl mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Kali

scheidet sich ein Krystallbrei ab, der abgepresst mit kaltem Weingeist gewaschen und aus heissem Weingeist umkrystallisirt wird. Die Lösung in Wasser und Weingeist zersetzt sich beim Kochen; Säuren scheiden in der Wärme Bittermandelöl ab; Alkalien bewirken schon in der Kälte diese Zersetzung.

Schwefligsaures Bittermandelöl-Natrium $C_7 H_5 Na O_2, S_2 O_4 + 3$ aq. Kleine zusammengewachsene Säulen, leicht in Wasser, wenig in heissem Weingeist, nicht in kaltem Weingeist löslich. Verhalten der Lösung in der Wärme, gegen Säuren und Alkalien ist wie bei der Kaliverbindung; sie nimmt Jod und Brom ohne Färbung auf, wodurch schwefelsaures Salz gebildet und das Bittermandelöl abgeschieden wird; beim Erhitzen des trocknen Salzes verflüchtigt sich das Bittermandelöl.

§. 795. Schwefligsaures Nitrobittermandelöl-Ammonium $C_7 H_4 (N O_4) O_2, S_2 O_4 + 3$ aq. Nitrobittermandelöl löst sich in der Wärme leicht in saurem schwefligsaurem Ammoniak; die beim Erkalten sich abscheidende krystallinische Verbindung schiesst aus Weingeist in kleinen Säulen an, und ist leicht löslich in Wasser und heissem Weingeist; beim Kochen der wässrigen Lösung und beim Erwärmen mit Säuren und Alkalien wird Nitrobittermandelöl abgeschieden.

Schwefligsaures Nitrobittermandelöl-Natrium $C_7 H_4 (N O_4) Na O_2, S_2 O_4 + 12$ aq. An der Luft verwitternde Blättchen, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, beim Kochen der Lösung zersetzt werdend.

§. 796. Chlorbenzol $C_7 H_6 Cl_2$. Phosphorchlorid wird mit Bittermandelöl destillirt und die zuletzt übergehenden Antheile befreit man durch Waschen mit Wasser und Kalilauge vom Oxychlorid:

$$\underset{\text{Bittermandelöl.}}{C_7 H_6 O_2} + P Cl_5 = \underset{\text{Chlorbenzol.}}{C_7 H_6 Cl_2} + P Cl_3 O_2$$

Farbloses, in der Kälte wenig, beim Erwärmen reizend riechendes Oel, von 1,245 spec. Gew., das bei 206° siedet und dessen Dampfdichte 5,595 ist; von Wasser wird es nicht, von Alkohol und Aether leicht gelöst. Concentrirte Kalilauge ist selbst in der Wärme ohne Einwirkung, weingeistiges Schwefelammonium verwandelt es mit Heftigkeit in Sulfobenzol. (§. 806.)

$$\underset{\text{Chlorbenzol.}}{C_7 H_6 Cl_2} + 2 H S = 2 H Cl + \underset{\text{Sulfobenzol.}}{C_7 H_6 S_2}$$

§. 797. Hydrobenzamid $C_{21} H_{18} N_2$. Rectificirtes Bittermandelöl lässt man mit Ammoniak übergossen einige Tage stehen, zerdrückt die gebildeten Krystalle, wäscht sie mit etwas Aether ab und krystallisirt aus heissem Weingeist um:

$$\underset{\text{3 Aeq. Bittermandelöl.}}{3 C_7 H_6 O_2} + 2 N H_3 = \underset{\text{Hydrobenzamid.}}{C_{21} H_{18} N_2} + 6 H O$$

Farblose, geruchlose Rhombenoctaëder, die bei 110° schmelzen und erst nach einiger Zeit wieder erstarren; längere Zeit bei 120° —

130° erhalten, verwandeln sie sich in Amarin und bei trockner Destillation liefern sie Lophin, ein stark riechendes Oel und hinterlassen etwas Kohle. In Wasser sind sie nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Von den Säuren wird das Hydrobenzamid schon in der Kälte in Ammoniak und Bittermandelöl zerlegt; gleiche Zersetzung tritt bei anhaltendem Kochen der weingeistigen Lösung ein. Chromsäurelösung giebt beim Kochen viel Benzoesäure.

Mit weingeistigem Kali erhitzt treten Bittermandelöl und Ammoniak auf, wässrige Kalilauge verwandelt es dagegen in Amarin; mit Kalihydrat geschmolzen tritt Zersetzung unter Bildung von Ammoniak, Wasserstoff, Kohlenwasserstoff, kohlensaurem Kali, Cyankalium, Benzostilbin, Benzolon (siehe unten) und eines gelben Oeles ein.

Wird durch die weingeistige Lösung des Hydrobenzamids Schwefelwasserstoff geleitet, so werden Sulfobittermandelöl und Ammoniak gebildet:

$$\underset{\text{Hydrobenzamid.}}{C_{21} H_{18} N_2} + 6 H S = \underset{\text{Sulfobittermandelöl.}}{3 C_7 H_6 S_2} + 2 N H_3$$

Benzolon $C_{11} H_8 O_2$ (?). Man erhitzt Hydrobenzamid mit Kalihydrat, bis die Masse schwarzbraun erscheint, zieht mit Wasser und verdünntem Weingeist aus, löst den Rückstand in warmer concentrirter Schwefelsäure, und fällt aus der blutrothen Lösung durch allmäliges Vermischen mit verdünntem Weingeist das Benzolon. — Kleine, bei 218° schmelzende Krystalle, fast unzersetzt sublimirend, unlöslich in Wasser und Weingeist.

Benzostilbin $C_{31} H_{22} O_4$ (?). Man erhitzt das Hydrobenzamid mit Kalihydrat bis die Masse gelb wird, und zieht das Benzostilbin zugleich mit einem gelben Oele mittelst Weingeist aus; durch Salzsäure oder Chlor wird es aus der weingeistigen Lösung in kleinen Krystallen gefällt, die aus ätherischer Lösung grösser erhalten werden, bei 244°,5 schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren, aber grösstentheils zersetzt werden. —

Benzolon und Benzostilbin entwickeln beim Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge bis zum Trockenwerden der Masse ein nach Geranium riechendes Oel.

§. 798. Dibenzoylimid $C_{14} H_{13} N O_2$. Wird zuweilen beim Einleiten von Ammoniak in eine weingeistige Lösung des blausäurehaltigen Bittermandelöls erhalten.

$$\underset{\text{2 Aeq. Bittermandelöl.}}{2 C_7 H_6 O_2} + N H_3 = \underset{\text{Dibenzoylimid.}}{C_{14} H_{13} N O_2} + 2 H O$$

Nach einigen Stunden scheiden sich eine körnige und harzige Masse ab, von welcher letztere mit Weingeist ausgezogen wird; man kocht den beim Verdampfen des Weingeistes bleibenden Rückstand mit Kalilauge, zieht mit Salzsäure etwa gebildetes Amarin aus und löst in kochendem Weingeist, woraus sich das Dibenzoylimid als gelbliches, aus federartigen Krystallen bestehendes Pulver absetzt. In Aether ist es fast unlöslich, von kochender Salzsäure und Kalilauge wird es nicht verändert, bei anhaltendem Kochen mit weingeistigem Kali werden Ammoniak und Bittermandelöl gebildet; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe und wird von Wasser wieder gefällt, bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure wird es verändert und bei Destillation mit Natronkalk sublimirt ein gelber, krystallinischer, stickstofffreier Körper.

§. 800. Trinitrohydrobenzamid $C_{21}H_{15}(NO_4)_3N_2$. Nitrobittermandelöl wird mit weingeistigem oder wässrigem Ammoniak vermischt, oder Ammoniakgas durch schmelzendes Nitrobittermandelöl geleitet.

Geruchloses Pulver, aus heissem Weingeist in Flocken, die aus glänzenden Nadeln bestehen, anschiessend; es löst sich nicht in Wasser und Aether, wenig in kochendem Weingeist, geht beim Erhitzen auf 125° — 150°, oder beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in Trinitroamarin über, zerfällt beim Kochen mit Weingeist oder bei Behandlung mit Säuren in Ammoniak und Nitrobittermandelöl.

§. 801. Amarin $C_{21}H_{18}N_2$. Hydrobenzamid wird einige Stunden auf 120° — 130° erwärmt, oder mehrere Stunden mit Kalilauge gekocht; oder Bittermandelöl in weingeistigem Ammoniak gelöst und das Amarin aus dem nach einigen Tagen ausgeschiedenen Gemenge verschiedener Stoffe mit Salzsäure ausgezogen; oder endlich schwefligsaures Bittermandelöl-Ammoniak mit dem 3—4fachen Kalkhydrat rasch auf etwa 200° erhitzt, das in der Vorlage und im Retortenhalse befindliche Amarin in salzsäurehaltigem Weingeist gelöst und mit Ammoniak gefällt.

Aus Weingeist krystallisirt es in glänzenden, sechsseitigen Säulen, die bei 100° schmelzen, in höherer Temperatur sich fast vollständig verflüchtigen, dabei Ammoniak, ein nach Benzin riechendes Oel und ein krystallinisches Sublimat (Pyrobenzolin, vielleicht identisch mit Lophin) geben, und sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. — Beim Erhitzen mit Chromsäure wird viel Benzocsäure gebildet, Brom greift es lebhaft an, schmelzendes Kalihydrat ist in nicht zu grosser Hitze ohne Einwirkung.

Die weingeistige Lösung des Amarins reagirt stark alkalisch und die Salze sind meistens schwer löslich.

Salzsaures Amarin $C_{21}H_{18}N_2, HCl$. Glänzende Nadeln, wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether; sie lassen sich unzersetzt destilliren. — Die heisse weingeistige Lösung mit Platinchlorid vermischt setzt beim Erkalten kleine gelbe Nadeln, $C_{21}H_{18}N_2, HCl, PtCl_2$, ab.

Salpetersaures Amarin $C_{21}H_{18}N_2, NHO_6$. Kleine, in Wasser sehr wenig lösliche Krystalle.

Schwefelsaures Amarin besteht aus farblosen, der Oxalsäure ähnlichen Krystallen.

Essigsaures Amarin ist gummiartig und leicht löslich.

§. 802. Trinitroamarin $C_{21}H_{15}(NO_4)_3N_2$. Trinitrohydrobenzamid wird auf 125° — 150° erhitzt oder mit Kalilauge gekocht, die harzige Masse in Weingeist und Aether gelöst, daraus mit Salzsäure das salzsaure Salz gefällt und aus diesem mit Ammoniak die Base abgeschieden, welche man bei freiwilligem Verdunsten der weingeistigen Lösung krystallinisch erhält.

Weisse, harte Wärzchen, in kochendem Wasser und starkem Weingeist wenig, mehr in Aether und sehr leicht in einem Gemisch von Weingeist und Aether löslich.

Das Trinitroamarin reagirt alkalisch und bildet schwer lösliche Salze.

Salzsaures Trinitroamarin $C_{21} H_{17} (N O_4)_3 N_2, H Cl$. Aus kochendem Weingeist in Nadelbüscheln anschiessend.

Salpetersaures Trinitroamarin. Nadeln, die in kochendem Weingeist, nicht in Wasser löslich sind.

Weingeistige Trinitroamarinlösung giebt mit Sublimat einen etwas krystallinischen Niederschlag, mit Platinchlorid gelbe Warzen.

§. 803. Lophin $C_{21} H_{18} N_2$ ($C_{21} H_{16} N_2$?). Man erhitzt Hydrobenzamid, wobei Ammoniak und ein wohlriechendes Oel entweichen, und destillirt den Rückstand oder pulvert ihn, wäscht ihn mit heissem Aether aus und löst ihn dann in heisser weingeistiger Kalilösung, woraus beim Erkalten lange Nadeln anschiessen. — Die bei Destillation des schwefligsauren Bittermandelöl-Ammoniaks mit Kalk erhaltenen Nadeln des Lophins krystallisirt man aus heissem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle um. — Lophin wird auch erhalten, wenn die aus Bittermandelöl und Schwefelammonium entstehenden Producte der trocknen Destillation unterworfen werden.

Farblose, glänzende Nadeln, meist sternförmig gruppirt, fängt schon bei 220° an sich zu verflüchtigen, schmilzt bei 265° und ist unzersetzt destillirbar; das Lophin löst sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist, leichter in Aether, am besten in einer heissen, concentrirten weingeistigen Kalilösung. — Brom löst es unter Entwicklung von Bromwasserstoff; beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Nitrolophin.

Die Salze sind meistens unlöslich in Wasser und schwer löslich in Weingeist.

Salzsaures Lophin $C_{21} H_{18} N_2, H Cl$. Aus saurer Lösung scheidet es sich erst in grossen durchsichtigen Nadeln aus, die beim Stehen in kleinere undurchsichtige Nadeln zerfallen; mit Salzsäure übergossen werden sie harzartig. — Die Platinverbindung $C_{21} H_{18} N_2, H Cl, Pt Cl_2$ wird durch Platinchlorid aus einer concentrirten alkoholischen Lösung des Lophins als gelber krystallinischer Niederschlag gefällt; aus verdünnteren Lösungen setzen sich feine Nadeln ab, die bald in ein krystallinisches Pulver zerfallen.

Jodwasserstoffsaures Lophin $C_{21} H_{18} N_2, H J$. Gleicht dem reinen Lophin, ist aber leichter löslich.

Salpetersaures Lophin $C_{21} H_{18} N_2, N H O_6$. Kleine, leicht gelb werdende Nadeln, mit überschüssiger Salpetersäure ölartig werdend.

Schwefelsaures Lophin $2 (C_{21} H_{18} N_2), S_2 H_2 O_8$. Flache rhombische Säulen, ziemlich leicht löslich in Wasser und allmälig von demselben zersetzt werdend durch Entziehung der Schwefelsäure.

Nitrolophin $C_{21} H_{17} (N O_4) N_2$, welches beim Kochen des Lophins mit Salpetersäure als gelbes, beim Erkalten erstarrendes Oel sich bildet, ist nach dem Auskochen mit Weingeist ein pommeranzengelbes Krystallpulver; es schmilzt beim Erhitzen, scheint sich zum Theil unzersetzt zu verflüchtigen, verbrennt dann aber plötzlich; in Kalilauge löst es sich mit brauner Farbe und wird durch Wasser wieder gefällt; in kochendem Weingeist ist es wenig löslich.

§. 804. Benzoylureid $C_{25} H_{28} N_8 O_8$. 5 Thl. gepulverter Harnstoff werden mit 2 Thl. Bittermandelöl erwärmt; die nach dem Erkalten feste Masse wird gepulvert, mit Aether von überschüssigem Bittermandelöl und mit Wasser von überschüssigem Harnstoff befreit:

$$\underset{\text{Bittermandelöl.}}{3\, C_7 H_6 O_2} + \underset{\text{Harnstoff}}{4\, C H_4 N_2 O_2} = \underset{\text{Benzoylureid}}{C_{25} H_{28} N_8 O_8} + 6\, H O$$

Amorphes, weisses Pulver, das nicht in Wasser und Aether, aber in Wein-

geist löslich ist, sich bei trockner Destillation zersetzt, mit Säuren gekocht in Bittermandelöl und Harnstoff zerlegt und beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak und Bittermandelöl entwickelt, während benzoesaures Kali zurückbleibt.

§. 805. Benzanilid $C_{13}H_{11}N$. Etwa gleiche Theile Anilin und Bittermandelöl werden erwärmt; es entweicht Wasser und entsteht eine krystallinische Masse, die man auspresst und destillirt oder aus warmem Weingeist umkrystallisirt:

$$C_7H_6O_2 + C_6H_7N = C_{13}H_{11}N + 2\,HO$$

Bittermandelöl, Anilin, Benzanilid.

Glänzende, leicht schmelzbare Krystallblätter, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether.

Brom wirkt heftig darauf ein und aus der weingeistigen Lösung scheiden sich Krystalle von Tribromanilin ab; mit rauchender Salpetersäure entsteht eine grüne, mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbe Lösung, aus welcher Wasser Bittermandelöl abscheidet; von concentrirter Salzsäure wird es gelöst, scheint aber beim Kochen nicht verändert zu werden; mit Essigsäure wird es flüssig ohne sich zu lösen; Kali greift es kaum an.

§. 806. Sulfobittermandelöl $C_7H_6S_2$ $\left[C_7H_5\left\{\begin{matrix}S_2\\H\end{matrix}\right.\right]$. Zu Bittermandelöl, welches in 8 bis 10 Vol. Weingeist gelöst ist, fügt man allmälig 1 Vol. Schwefelammonium; das Sulfobittermandelöl scheidet sich als mehlähnliches Pulver aus. Oder man leitet Schwefelwasserstoff durch die weingeistige Lösung des Hydrobenzamids.

Weisses, aus mikroscopischen Körnern bestehendes Pulver, das zwischen 90° — 95° erweicht, bei trockner Destillation Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Stilben und Thionessal giebt und den Fingern einen widrigen Zwiebelgeruch ertheilt; es löst sich nicht in Wasser und Weingeist und giebt mit Aether eine durchsichtige Flüssigkeit, die sich in geringer Menge in Aether löst.

Beim Kochen mit Salzsäure entweicht etwas Schwefelwasserstoff; von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rother Farbe gelöst, durch Wasser wieder gefällt; von Salpetersäure wird es in der Wärme lebhaft zersetzt; mit Brom entwickelt es Bromwasserstoff; mit schmelzendem Kalihydrat entsteht eine rothe Masse und es werden dicke Nebel, die farrenkrautähnliche Krystalle absetzen, entwickelt; von weingeistigem Kali wird es zersetzt.

Aus dem Chlorbenzol (§. 796) entsteht bei Einwirkung von Kaliumsulfhydrat eine dem Sulfobittermandelöl isomerische Verbindung, das Sulfobenzol, welches aus kochendem Weingeist in glänzenden Schuppen anschiesst; in Wasser sind sie unlöslich, schmelzen bei 64° und sieden in höherer Temperatur, sich dabei zum Theil zersetzend. — Selbst verdünnte Salpetersäure wirkt heftig auf das Sulfobenzol ein, wobei Schwefelsäure und eine in gelben Schuppen krystallisirende Verbindung entstehen.

§. 807. Nitrosulfobittermandelöl $C_7H_5(NO_4)S_2$. Durch die weingeistige Lösung des Nitrobittermandelöls wird Schwefelwasserstoff geleitet. Es scheidet sich ein mehlförmiges, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver ab, das den Fingern einen unangenehmen Zwiebel-

geruch ertheilt, in kochendem Wasser schmilzt und sich mit Aether verflüssigt. Gegen Säuren verhält es sich dem Sulfobittermandelöl ähnlich; von weingeistigem Kali wird es schon in der Kälte gelöst und Ammoniak in Gasform oder in Lösung bildet. Schwefelammonium und wahrscheinlich Nitrohydrobenzamid.

§. 808. **Thiobenzaldin** $C_{21}H_{19}NS_4$. Bildet sich in der Regel zugleich mit dem Sulfobittermandelöl; oder man vermischt eine ätherische Lösung des Bittermandelöls mit Schwefelammonium und reinigt die nach mehreren Wochen entstandene Krystallkruste durch Umkrystallisiren aus Aether; Bittermandelöl mit wässrigem Schwefelammonium übergossen liefert nach einigen Wochen dieselbe Verbindung.

Das Thiobenzaldin entspricht dem Thialdin in der Acetylgruppe:

$$3\,C_7H_6O_2 + NH_3 + 4\,HS = C_{21}H_{19}NS_4 + 6\,HO$$

Bittermandelöl. Thiobenzaldin.

Farblose Blättchen oder ziemlich grosse Säulen, welche bei 125° schmelzen, wieder gummiartig erstarren, bei der Destillation dieselben Producte wie das Sulfobittermandelöl geben und den Fingern den widrigen Geruch des letzteren ertheilen. Sie lösen sich in 20 — 30 Thl. Aether, werden beim Kochen mit Weingeist langsam zersetzt, von warmer Salpetersäure heftig angegriffen, lösen sich in warmer Schwefelsäure mit rother Farbe und werden durch Wasser wieder gefällt; Brom zersetzt sie unter Aufbrausen; weingeistiges Kali entwickelt beim Kochen Ammoniak und Wasser fällt daraus ein an der Luft krystallisirendes Oel.

Producte der trocknen Destillation des Sulfobittermandelöls und des Thiobenzaldins.

§. 809. **Stilben** $C_{14}H_{12}$. Die bei der trocknen Destillation des Sulfobittermandelöls zuerst übergehenden Schuppen werden aus kochendem Weingeist umkrystallisirt; oder man unterwirft das Product, welches durch Einwirkung des weingeistigen Schwefelammoniums auf Bittermandelöl entsteht, der Destillation und kocht die Producte mit Aether aus; das Stilben krystallisirt aus dieser Lösung zuerst.

Farblose, perlglänzende geruchlose Blättchen oder Säulen, die nach dem Schmelzen in der Ruhe bei 110°, beim Schütteln bei 118° wieder krystallinisch erstarren und bei 292° unzersetzt destilliren; die Dampfdichte ist 8,4; es löst sich wenig in kaltem, ziemlich in kochendem Weingeist und noch leichter in Aether. — Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht erst Nitrostilben, dann Binitrostilben und Nitrostilbensäure; mit concentrirter Chromsäure bildet sich in der Wärme Bittermandelöl, in rauchender Schwefelsäure löst es sich unter Bildung einer eigenthümlichen Säure, deren Barytsalz löslich ist. — Chlor und Brom vereinigen sich direct mit dem Stilben.

Stilbenchlorür $C_{14}H_{12}Cl_2$. Chlor wird über geschmolzenes Stilben geleitet. Kalter Aether zieht eine Modification aus, welche beim Verdunsten in schwach perlglänzenden Tafeln krystallisirt und die auch in Weingeist löslich ist; ungelöst in dem kalten Aether bleibt eine andere Modification, die aus kochendem Aether in schönen Krystallen erhalten wird; diese lösen sich wenig in Weingeist.

Beim Behandeln mit weingeistigem Kali zerfällt das Stilbenchlorür in Chlorstilben und Salzsäure:

$$C_{14}\,H_{12}\,Cl_2 = C_{14}\,H_{11}\,Cl + H\,Cl$$
Stilbenchlorür. Chlorstilben.

Chlorstilben $C_{14}\,H_{11}\,Cl$ ist ein unzersetzt destillirbares und in Weingeist und Aether lösliches Oel.

Zugleich mit dem Stilbenchlorür bildet sich Chlorstilbenchlorür $C_{14}\,H_{11}\,Cl_3$, welches sich aus der Lösung in kaltem Aether (siehe oben) in weissen, linsenförmigen Krystallen abscheidet und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wird; es schmilzt bei 85° und wird von weingeistigem Kali in Chlorkalium und ein chlorhaltiges Oel zersetzt.

Stilbenbromür $C_{14}\,H_{12}\,Br_2$, durch Einwirkung des Broms auf Stilben entstehend, ist ein weisses, in Weingeist und Aether unlösliches Pulver. —

Bromchlorstilben $C_{14}\,H_{11}\,Cl\,Br_2$. Chlorstilben vereinigt sich mit Brom zu einem festen Körper, der aus ätherischer Lösung in kleinen Krystallen erhalten wird und sich in Weingeist und Aether wenig löst.

Nitrostilbensäure $C_{14}\,H_{11}\,(N\,O_4)\,O_{10}$. Stilben wird $^1/_4$ Stunde mit Salpetersäure gekocht; Wasser fällt dann aus der Lösung die Nitrostilbensäure als gelbliches Krystallpulver, das beim Erhitzen schmilzt und in Schuppen sublimirt, sich kaum in Wasser, leichter in Weingeist und noch leichter in Aether löst; die ammoniakalische Lösung giebt mit Silberlösung einen Niederschlag $(C_{14}\,H_9\,Ag_2\,(N\,O_4)\,O_{10})$.

§. 810. Thionessal $(C_{26}\,H_{18}\,S_2)$. Bei der Darstellung des Stilbens erscheinen nach den Schuppen desselben bei stärkerer Hitze im Retortenhalse nadelförmige Krystalle, welche nach dem Pulvern mit Aether ausgekocht werden; das ungelöst bleibende Thionessal wird in einer grossen Menge Aether oder Steinöl in der Wärme gelöst und schiesst daraus beim Erkalten in kugelförmig gruppirten, weissen Krystallen an. Diese schmelzen bei 148°, lösen sich kaum in kochendem Weingeist, besser in kochendem Aether und am leichtesten in heissem Steinöl; von weingeistiger Kalilösung werden sie beim Kochen nicht angegriffen, kochende Salpetersäure verwandelt sie schwierig in eine gelbe, nicht krystallinische Masse (Nitrothionessal); Brom wirkt heftig ein und bildet farblose Tafeln (Bromthionessal).

§. 811. Pikril $(C_{21}\,H_{15}\,N\,O_4)$. Es entsteht zugleich mit dem Stilben und Thionessal und scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung, woraus das Stilben krystallisirt ist, in braunen Krystallkörnern ab. — Nach dem Umkrystallisiren farblose Krystalle, die in gelinder Hitze schmelzen, sich leicht in Aether, weniger in Weingeist, nicht in Wasser lösen und von Salpetersäure (in Nitropikril $C_{21}\,H_{12}\,(NO_4)_3\,N\,O_4$) von Chromsäure, Chlor, Brom und Kalium, aber nicht von weingeistigem Kali zersetzt werden.

§. 812. Cyanwasserstoff-Bittermandelöl $C_7\,H_6\,O_2, Cy\,H$. Bittermandelwasser wird mit Salzsäure vermischt und unter 100° verdunstet; bei hinlänglicher Concentration scheidet sich die Verbindung als gelbliches Oel ab, das kaum riecht, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich ist, sich an der Luft nicht verändert, schon bei 100° anfängt zersetzt zu werden und bei 170° siedet, wobei es aber in Bittermandelöl und Blausäure zerfällt; mit Kali bildet es Cyankalium und Bittermandelöl wird frei; beim Verdampfen mit concentrirter Salzsäure entstehen Mandelsäure und Ammoniak. Die Blausäure zerlegt sich

mit den Elementen des Wassers in Ammoniak und Ameisensäure und diese bleibt in Verbindung mit dem Bittermandelöl:

$$\text{Є}_7 H_6 O_2, \text{Є}y H + 4 H O = \text{Є}_8 H_8 O_6 + N H_3$$

Cyanwasserstoff-Bittermandelöl. Mandelsäure.

Wird aus dem Kochsalzbade eine Mischung von 2 Thl. Bittermandelöl mit 1 Thl. Cyanquecksilber und 1 Thl. concentrirter Salzsäure destillirt, und behandelt man den Rückstand mit Wasser, so bleibt ein nach Bittermandelöl riechendes Oel zurück, das in 20 Thl. Wasser, leichter in Alkohol und in jedem Verhältniss in Aether löslich ist, bei 312° siedet und ein erstarrendes Destillationsproduct liefert.

§. 813. Benzimid, Cyanbittermandelöl $\text{Є}_{23} H_{18} N_2 O_4$. Es findet sich im rohen Bittermandelöl und scheidet sich als flockiger Niederschlag aus, wenn man Bittermandelöl mit fast wasserfreier Blausäure und weingeistiger Kalilösung vermischt; man reinigt es durch Auskochen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist:

$$3 \text{Є}_7 H_6 O_2 + 2 \text{Є} N H = \text{Є}_{23} H_{18} N_2 O_4 + 2 H O$$

Bittermandelöl. Blausäure Benzimid.

Aus mikroscopischen Nadeln und Blättchen bestehende Flocken, beim Erhitzen schmelzend, bei 167° strahlig erstarrend und nicht unzersetzt sublimirend; das Benzimid löst sich nicht in Wasser, wenig in kochendem Weingeist und Aether.

Von Salpetersäure wird es unter Zersetzung gelöst, von Schwefelsäure mit grüner Farbe aufgenommen und durch Wasser wieder daraus gefällt. Kochende Salzsäure löst es und bildet Bittermandelöl, Salmiak (und Ameisensäure); mit starken Basen liefert es in der Hitze Benzin.

§. 814. Leitet man durch blausäurehaltiges auf etwa 100° erwärmtes Bittermandelöl trocknes Ammoniakgas, vermischt dasselbe mit Alkohol und Aether und lässt stehen, so scheidet sich nach einigen Tagen ein krystallinischer Niederschlag aus, der durch kochenden Alkohol in 2 Substanzen geschieden wird; er löst eine Verbindung: Benzhydramid $\text{Є}_{22} H_{18} N_2 O_2$, und lässt ein weisses Pulver: Benzoylazotid $\text{Є}_{15} H_{12} N_2$, ungelöst, deren Bildung folgende Formeln zeigen:

$$3 \text{Є}_7 H_6 O_2 + N H_3 + \text{Є}y H = \text{Є}_{22} H_{18} N_2 O_2 + 4 H O$$

Bittermandelöl. Benzhydramid.

$$2 \text{Є}_7 H_6 O_2 + N H_3 + \text{Є}y H = \text{Є}_{15} H_{12} N_2 + 4 H O$$

Bittermandelöl. Benzoylazotid.

Benzhydramid. Mikroscopische Nadeln, leicht schmelzbar, in stärkerer Hitze Blausäure, ein Oel und ein krystallisirendes Product gebend, nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, leicht in Aether löslich. Beim Kochen mit verdünnten Säuren werden Bittermandelöl, Blausäure und ein Ammoniaksalz gebildet.

Benzoylazotid. Weisses Pulver, aus mikroscopischen Prismen bestehend, in der Hitze schmelzend, unlöslich in Aether und fast unlöslich in kochendem Weingeist. Salzsäure entwickelt daraus langsam Blausäure. — In stärkerer Hitze sublimirt ein Gemenge von Lophin und

Amaron ($C_{16}H_{11}N$). Kleine farblose Nadeln, bei 233° schmelzend, löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in Weingeist, leichter in Aether und am besten in Steinöl.

Azobenzoyl ($C_{22}H_{16}N_2$) entsteht zugleich mit dem Benzhydramid und Benzoylazotid, und schiesst beim Verdunsten der weingeistigen Lösung an, aus welcher beim Erkalten das Benzhydramid erhalten wurde. — Glänzendes, aus mikroscopischen Krystallen bestehendes Pulver, schmilzt in der Wärme und zersetzt sich in höherer Temperatur, löst sich nicht in Wasser, kaum in Weingeist, leichter in Aether; beim Kochen mit salzsäurehaltigem Weingeist entwickelt sich Blausäure.

Andre aus rohem Bittermandelöl und Ammoniak erhaltene Verbindungen sind noch Benzamil ($C_{28}H_{20}N_2O_4$?), Azobenzoid ($C_{43}H_{37}N_5$?), und mit letzterem isomerisch Azobenzoidin.

§. 815. Sulfocyanbenzoyl $C_8H_5NS_2$. Bittermandelöl, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak werden vermischt; es bilden sich zwei Schichten und aus der untern setzen sich allmälig Krystalle ab, die abgepresst und mit Aether gewaschen werden. — Farblose Säulen oder Körner, die an der Luft gelb werden und einen eigenthümlichen Geruch annehmen und schon bei 100° sich zersetzen; sie sind in Wasser unlöslich; in Weingeist und Aether unter Zersetzung löslich. Mit Eisenchlorid färbt sich das Sulfocyanbenzoyl blutroth und beim Erhitzen geht Bittermandelöl über.

§. 816. Bittermandelölameisensäure, (stilbinige Säure, benzoesaures Bittermandelöl) $C_{15}H_{12}O_6$. In blausäurehaltiges Bittermandelöl wird feuchtes Chlorgas geleitet und der nach einigen Stunden gebildete Krystallbrei mit kaltem Aether gewaschen, welcher die Bittermandelölameisensäure ungelöst lässt. Auch beim Vermischen von 2 Vol. rohem Bittermandelöl mit 1 Vol. rauchender Schwefelsäure und bei Behandlung mit Chlorschwefel wird diese Verbindung gebildet:

$$\underset{\text{Bittermandelöl.}}{2\,C_7H_6O_2} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{C\,H_2O_4} = \underset{\text{Bittermandelölameisensäure.}}{C_{15}H_{12}O_6} + 2\,HO$$

Die aus 1 Aeq. Blausäure durch Einwirkung der genannten Stoffe gebildete Ameisensäure verbindet sich mit 2 Aeq. Bittermandelöl unter Abscheidung von 2 Aeq. Wasser.

Rectanguläre oder kleine rhomboidische Säulen, die bei ungefähr 160° schmelzen und sich leicht unzersetzt destilliren lassen; sie sind unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Weingeist und in Aether löslich.

Chlor zersetzt die geschmolzene Verbindung, Salpetersäure wirkt schwierig ein und es entsteht reine Benzoesäure (?), mit Schwefelsäure erwärmt entweicht Kohlenoxydgas, mit weingeistigem Kali gekocht wird benzoesaures Kali gebildet, weingeistiges Ammoniak lässt es jedoch unverändert. — Mit sehr starker Kalilauge entsteht eine ölige Flüssigkeit, die an der Luft zu einer faserigen Masse gesteht und nach dem Trocknen bei etwas über 100° die Zusammensetzung $C_{15}H_{11}KO_6$ zu haben scheint.

Eine andere Verbindung, welche zuweilen bei Einwirkung des Chlorgases auf Bittermandelöl zugleich mit Benzoesäure und Chlorbenzoyl entsteht, ist die Stilbesinsäure. Säulen, die bei 145° schmelzen, sich wenig in Alkohol und Aether lösen, aber von Kali und Ammoniak aufgenommen und durch

Wasser wieder daraus gefällt werden; die kochende Lösung in Ammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxyd glänzende Schuppen.

§. 817. Mandelsäure (Bittermandelölameisensäure) $Є_8 H_8 O_6$. Bittermandelwasser wird mit Salzsäure vermischt und im Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Aether ausgezogen, welcher Salmiak ungelöst lässt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand noch einmal in Wasser gelöst, aus welchem beim Verdampfen die Mandelsäure krystallisirt. — Sie entsteht auch beim Vermischen des Bittermandelöls mit $\frac{1}{3}$ Vol. rauchender Schwefelsäure und kann mit Wasser ausgezogen werden; oder beim Verdampfen einer Lösung des Amygdalins in Salzsäure und wird mit Aether dem Rückstande entzogen. — Bildung siehe §. 812.

Schuppig krystallinische Masse, schwach nach süssen Mandeln riechend und sauer schmeckend; sie schmilzt leicht, riecht über den Schmelzpunkt erhitzt angenehm nach Hyacinthen und Benzoeharz und liefert bei der Destillation viel Bittermandelöl; in Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. — Mit Salpetersäure gekocht wird Benzoesäure gebildet; Schwefelsäure entwickelt in der Wärme Kohlenoxyd; die wässrige Lösung mit Braunstein gekocht giebt Kohlensäure und Bittermandelöl; Chlor scheidet aus der wässrigen Lösung ein wie Chlorbenzoyl riechendes Oel, wird darauf Kali zugefügt und mehr Chlor durchgeleitet, so entweicht Kohlensäure und Säuren fällen Benzoesäure.

Die Mandelsäure treibt die Kohlensäure aus.

Mandelsaures Ammoniak. In Wasser und Weingeist leicht lösliche, schwierig krystallisirende Masse.

Mandelsaures Kali. Weisse, leicht zerreibliche, seifenähnliche Masse, die sich in Wasser und Weingeist leicht löst.

Mandelsaurer Baryt. Kleine harte Nadeln, in Wasser weniger löslich als das Kalisalz.

Mandelsaure Magnesia krystallisirt leicht.

Mandelsaures Bleioxyd. In Wasser kaum löslicher, fein krystallinischer Niederschlag. Bei vorsichtigem Erhitzen in verschlossenen Gefässen scheint fast reines Bittermandelöl überzugehen.

Mandelsaures Kupferoxyd $Є_8 H_7 Cu O_6$. In Wasser und Weingeist kaum löslicher, lichtblauer Niederschlag.

Mandelsaures Quecksilberoxyd. Niederschlag.

Mandelsaures Silberoxyd $Є_8 H_7 Ag O_6$. Weisser, schwerer, krystallinischer Niederschlag, aus heisser wässriger Lösung in ziemlich harten Krystallen anschiessend. Es färbt sich am Lichte.

Amygdalin $Є_{20} H_{27} N O_{22} + 6$ aq.

§. 818. Es findet sich in den bittern Mandeln und wahrscheinlich in vielen andern Pflanzen, wie in den Kirschlorbeerblüthen, Pfirsichkernen, den jungen Trieben von Sorbus aucuparia, S. hybrida, S. torminalis, Amelanchier vulgaris, Prunus domestica, in den Blättern und der Rinde von Prunus Padus.

Vielleicht enthalten alle Pflanzentheile Amygdalin, welche bei Destillation mit Wasser Blausäure liefern.

Amaron ($C_{16}H_{11}N$). Kleine farblose Nadeln, bei 233° schmelzend, löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in Weingeist, leichter in Aether und am besten in Steinöl.

Azobenzoyl ($C_{22}H_{16}N_2$) entsteht zugleich mit dem Benzhydramid und Benzoylazotid, und schiesst beim Verdunsten der weingeistigen Lösung an, aus welcher beim Erkalten das Benzhydramid erhalten wurde. — Glänzendes, aus mikroscopischen Krystallen bestehendes Pulver, schmilzt in der Wärme und zersetzt sich in höherer Temperatur, löst sich nicht in Wasser, kaum in Weingeist, leichter in Aether; beim Kochen mit salzsäurehaltigem Weingeist entwickelt sich Blausäure.

Andre aus rohem Bittermandelöl und Ammoniak erhaltene Verbindungen sind noch Benzamil ($C_{28}H_{20}N_2O_4$?), Azobenzoid ($C_{43}H_{37}N_5$?), und mit letzterem isomerisch Azobenzoidin.

§. 815. Sulfocyanbenzoyl $C_8H_5NS_2$. Bittermandelöl, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak werden vermischt; es bilden sich zwei Schichten und aus der untern setzen sich allmälig Krystalle ab, die abgepresst und mit Aether gewaschen werden. — Farblose Säulen oder Körner, die an der Luft gelb werden und einen eigenthümlichen Geruch annehmen und schon bei 100° sich zersetzen; sie sind in Wasser unlöslich; in Weingeist und Aether unter Zersetzung löslich. Mit Eisenchlorid färbt sich das Sulfocyanbenzoyl blutroth und beim Erhitzen geht Bittermandelöl über.

§. 816. Bittermandelölameisensäure, (stilbinige Säure, benzoesaures Bittermandelöl) $C_{15}H_{12}O_6$. In blausäurehaltiges Bittermandelöl wird feuchtes Chlorgas geleitet und der nach einigen Stunden gebildete Krystallbrei mit kaltem Aether gewaschen, welcher die Bittermandelölameisensäure ungelöst lässt. Auch beim Vermischen von 2 Vol. rohem Bittermandelöl mit 1 Vol. rauchender Schwefelsäure und bei Behandlung mit Chlorschwefel wird diese Verbindung gebildet:

$$\underset{\text{Bittermandelöl.}}{2\,C_7H_6O_2} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{C\,H_2O_4} = \underset{\text{Bittermandelölameisensäure.}}{C_{15}H_{12}O_6} + 2\,HO$$

Die aus 1 Aeq. Blausäure durch Einwirkung der genannten Stoffe gebildete Ameisensäure verbindet sich mit 2 Aeq. Bittermandelöl unter Abscheidung von 2 Aeq. Wasser.

Rectanguläre oder kleine rhomboidische Säulen, die bei ungefähr 160° schmelzen und sich leicht unzersetzt destilliren lassen; sie sind unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Weingeist und in Aether löslich.

Chlor zersetzt die geschmolzene Verbindung, Salpetersäure wirkt schwierig ein und es entsteht reine Benzoesäure (?), mit Schwefelsäure erwärmt entweicht Kohlenoxydgas, mit weingeistigem Kali gekocht wird benzoesaures Kali gebildet, weingeistiges Ammoniak lässt es jedoch unverändert. — Mit sehr starker Kalilauge entsteht eine ölige Flüssigkeit, die an der Luft zu einer faserigen Masse gesteht und nach dem Trocknen bei etwas über 100° die Zusammensetzung $C_{15}H_{11}KO_6$ zu haben scheint.

Eine andere Verbindung, welche zuweilen bei Einwirkung des Chlorgases auf Bittermandelöl zugleich mit Benzoesäure und Chlorbenzoyl entsteht, ist die Stilbesinsäure. Säulen, die bei 145° schmelzen, sich wenig in Alkohol und Aether lösen, aber von Kali und Ammoniak aufgenommen und durch

Wasser wieder daraus gefällt werden; die kochende Lösung in Ammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxyd glänzende Schuppen.

§. 817. Mandelsäure (Bittermandelölameisensäure) $C_8 H_8 O_6$. Bittermandelwasser wird mit Salzsäure vermischt und im Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Aether ausgezogen, welcher Salmiak ungelöst lässt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand noch einmal in Wasser gelöst, aus welchem beim Verdampfen die Mandelsäure krystallisirt. — Sie entsteht auch beim Vermischen des Bittermandelöls mit $1/_3$ Vol. rauchender Schwefelsäure und kann mit Wasser ausgezogen werden; oder beim Verdampfen einer Lösung des Amygdalins in Salzsäure und wird mit Aether dem Rückstande entzogen. — Bildung siehe §. 812.

Schuppig krystallinische Masse, schwach nach süssen Mandeln riechend und sauer schmeckend; sie schmilzt leicht, riecht über den Schmelzpunkt erhitzt angenehm nach Hyacinthen und Benzoeharz und liefert bei der Destillation viel Bittermandelöl; in Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. — Mit Salpetersäure gekocht wird Benzoesäure gebildet; Schwefelsäure entwickelt in der Wärme Kohlenoxyd; die wässrige Lösung mit Braunstein gekocht giebt Kohlensäure und Bittermandelöl; Chlor scheidet aus der wässrigen Lösung ein wie Chlorbenzoyl riechendes Oel, wird darauf Kali zugefügt und mehr Chlor durchgeleitet, so entweicht Kohlensäure und Säuren fällen Benzoesäure.

Die Mandelsäure treibt die Kohlensäure aus.

Mandelsaures Ammoniak. In Wasser und Weingeist leicht lösliche, schwierig krystallisirende Masse.

Mandelsaures Kali. Weisse, leicht zerreibliche, seifenähnliche Masse, die sich in Wasser und Weingeist leicht löst.

Mandelsaurer Baryt. Kleine harte Nadeln, in Wasser weniger löslich als das Kalisalz.

Mandelsaure Magnesia krystallisirt leicht.

Mandelsaures Bleioxyd. In Wasser kaum löslicher, fein krystallinischer Niederschlag. Bei vorsichtigem Erhitzen in verschlossenen Gefässen scheint fast reines Bittermandelöl überzugehen.

Mandelsaures Kupferoxyd $C_8 H_7 Cu O_6$. In Wasser und Weingeist kaum löslicher, lichtblauer Niederschlag.

Mandelsaures Quecksilberoxyd. Niederschlag.

Mandelsaures Silberoxyd $C_8 H_7 Ag O_6$. Weisser, schwerer, krystallinischer Niederschlag, aus heisser wässriger Lösung in ziemlich harten Krystallen anschiessend. Es färbt sich am Lichte.

Amygdalin $C_{20} H_{27} N O_{22} + 6$ aq.

§. 818. Es findet sich in den bittern Mandeln und wahrscheinlich in vielen andern Pflanzen, wie in den Kirschlorbeerblüthen, Pfirsichkernen, den jungen Trieben von Sorbus aucuparia, S. hybrida, S. torminalis, Amelanchier vulgaris, Prunus domestica, in den Blättern und der Rinde von Prunus Padus.

Vielleicht enthalten alle Pflanzentheile Amygdalin, welche bei Destillation mit Wasser Blausäure liefern.

Bittre Mandeln werden durch Auspressen vom fetten Oele befreit, der Rückstand wird mehreremal mit Weingeist ausgekocht, von den weingeistigen Auszügen der Weingeist abdestillirt, das Amygdalin nach dem Erkalten mit Aether gefällt, und dasselbe nach dem Auspressen zwischen Papier durch Waschen mit Aether vom noch anhängenden Oel befreit; man krystallisirt zuletzt aus heissem Weingeist um.

Weisse Blättchen, welche sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol und nicht in Aether lösen; die wässrige Lösung schmeckt bitter und leitet die Polarisationsebene nach links ab; zwischen 100° und 120° entweicht das Krystallwasser.

In Berührung mit Wasser und Emulsin geht es in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker über:

$$\underset{\text{Amygdalin.}}{C_{20}H_{27}NO_{22}} + 4\,HO = \underset{\text{Bittermandelöl.}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Blausäure.}}{CHN} + \underset{\text{Zucker.}}{2\,C_6H_{12}O_{12}}$$

Mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit Salpetersäure erwärmt zerlegt sich das Amygdalin in Bittermandelöl, Benzoesäure, Kohlensäure, Ameisensäure und Ammoniak.

Die Amygdalinlösung wird durch Salzsäure in der Wärme gelb gefärbt; es scheidet sich eine braune, humusartige Substanz ab und in der Lösung bleiben Salmiak und Mandelsäure. — Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entwickeln sich Ameisensäure und Bittermandelöl in geringer Menge; auf Zusatz von Kali scheidet sich noch mehr des letzteren ab und die Lösung reducirt Kupfersalze; bei Neutralisation mit Baryt entsteht ein lösliches, nicht krystallisirbares Salz.

Wird Amygdalin mit trocknem Barythydrat erwärmt, so findet heftige Einwirkung statt, wobei Ammoniak und ein angenehm riechendes Oel auftreten.

Beim Kochen mit wässrigen Alkalien entweicht Ammoniak und es entsteht Amygdalinsäure:

$$\underset{\text{Amygdalin.}}{C_{20}H_{27}NO_{22}} + 2\,HO = \underset{\text{Amygdalinsäure.}}{C_{20}H_{26}O_{24}} + NH_3$$

§. 819. **Amygdalinsäure** $C_{20}H_{26}O_{24}$. Amygdalin wird so lange mit Barytwasser gekocht, als sich noch Ammoniak entwickelt; den überschüssigen Baryt entfernt man durch Einleiten von Kohlensäure und scheidet die Amygdalinsäure aus dem Barytsalz mit der passenden Menge Schwefelsäure.

Gummige, zerfliessliche Masse, beim Aufbewahren an einem warmen Orte Spuren von Krystallisation zeigend; sie ist unlöslich in absolutem Alkohol und in Aether; die wässrige Lösung dreht die Polarisationsebene nach links. In der Wärme reducirt sie die Silbersalze. Beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure zerlegen sich die Amygdalinsäure und ihre Salze in Ameisensäure, Kohlensäure und Bittermandelöl.

Das **Kalksalz** ist gummig.

Das **Barytsalz** $C_{20}H_{25}BaO_{24} + aq.$ (?) ist eine gummige Masse, die bei 190° noch nicht zersetzt wird.

Das **Zinksalz** ist gummig.

Das **Bleisalz** ist ein weisser Niederschlag.

Beim Eintropfen einer dicken Mischung von Amygdalin und Weingeist in Salzsäuregas soll Amygdalinsäureäther entstehen; ein bitterer Syrup, schwerer als Wasser und in der Hitze sich zersetzend.

Benzoin $C_{14} H_{12} O_4$.

§. 820. Es findet sich zuweilen in altem Bittermandelöl; blausäurehaltiges Bittermandelöl wird durch Kali oder reines Bittermandelöl durch Cyankalium in Benzoin übergeführt:

$$2\,C_7 H_6 O_2 = C_{14} H_{12} O_4$$
2 Aeq. Bittermandelöl. Benzoin.

Rohes Bittermandelöl, mit mässig concentrirter Kalilauge vermischt, wird oft nach einigen Minuten von ausgeschiedenem Benzoin fest. Oder man vermischt reines Bittermandelöl mit schwacher weingeistiger Lösung von Cyankalium und reinigt das Benzoin durch Umkrystallisiren aus Weingeist.

Durchsichtige, stark glänzende, sechsseitige Säulen, ohne Geschmack und Geruch, die bei 120° schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt destilliren; in kaltem Wasser sind sie nicht, in kochendem etwas mehr löslich; heisser Weingeist löst eine grössere Menge. Von Chlorgas und starker Salpetersäure wird es in der Wärme in Benzil verwandelt.

$$C_{14} H_{12} O_4 + 2\,O\ (+ 2\,Cl) = C_{14} H_{10} O_4 + 2\,H O\ (+ 2\,H Cl)$$
Benzoin. Benzil.

Brom wirkt heftig ein und scheint die gleiche Umwandlung zu bewirken.

Phosphorchlorid setzt sich damit in Phosphoroxychlorid und verschiedene schwierig rein zu erhaltende Producte um. Kochende Kalilauge verändert es nicht; schmelzendes Kalihydrat verwandelt es in benzoësaures Kali:

$$C_{14} H_{12} O_4 + 2\,K H O_2 = 2\,C_7 H_5 K O_4 + 4\,H$$
Benzoin. Benzoësaures Kali.

Von weingeistigem Kali wird es in benzilsaures Kali übergeführt:

$$C_{14} H_{12} O_4 + K H O_2 = C_{14} H_{11} K O_6 + 2\,H$$
Benzoin. Benzilsaures Kali.

Mit Ammoniak in Berührung bilden sich Benzoinam, Benzoinamid und andere Producte; Schwefelammonium scheint ohne Einwirkung zu sein.

§. 821. Benzoinamid $C_{42} H_{36} N_4$. (Polymer oder isomer mit Hydrobenzamid.) Benzoin lässt man in einer verschlossenen Flasche mit Ammoniak übergossen mehrere Monate stehen:

$$3\,C_{14} H_{12} O_4 + 4\,N H_3 = C_{42} H_{36} N_4 + 12\,H O$$
Benzoin. Benzoinamid.

Man kocht das weisse Pulver mit Alkohol aus, um unverändertes Benzoin zu entfernen, und krystallisirt den Rückstand aus kochendem Aether um. — Weisses, aus mikroscopischen, seidenglänzenden Nadeln bestehendes Pulver, das schmelzbar und unzersetzt destillirbar ist, sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist und Aether löst.

Benzoinam $C_{28}H_{24}N_2O_2$. Es bildet sich häufig zugleich mit dem Benzoinamid (und andern Producten) beim Einwirken von weingeistigem Ammoniak auf Benzoin:

$$\underset{\text{Benzoin.}}{2\,C_{14}H_{12}O_4} + 2\,NH_3 = \underset{\text{Benzoinam.}}{C_{28}H_{24}N_2O_2} + 6\,HO$$

Wird das Gemenge erst mit Weingeist, dann mit kalihaltigem Weingeist gekocht, so bleibt das Benzoinam zurück, das man in salzsäurehaltigem Weingeist löst und daraus mit Ammoniak fällt. — Es besteht aus geruchlosen, mikroscopischen Nadeln, die sich in heissem salzsäurehaltigem Weingeist lösen und auch mit röthlicher Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Von Kali scheint das Benzoinam nicht zersetzt zu werden.

§. 822. Benzil $C_{14}H_{10}O_4$. Ueber geschmolzenes Benzoin leitet man Chlor oder kocht das Benzoin mit starker Salpetersäure und krystallisirt das Benzil aus Weingeist um.

Gelbliche, sechsseitige Säulen, ohne Geruch und Geschmack, schmelzbar und bei 90 — 92 ° wieder erstarrend; es verdampft unzersetzt, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether. — Von Salpetersäure und wässriger Kalilauge wird es beim Kochen nicht verändert, von kochender weingeistiger Kalilösung unter blauer Färbung in Benzilsäure verwandelt:

$$\underset{\text{Benzil.}}{C_{14}H_{10}O_4} + KHO_2 = \underset{\text{Benzilsaures Kali.}}{C_{14}H_{11}KO_6}$$

Ammoniak bildet mit dem Benzil in weingeistiger Lösung verschiedene Verbindungen. Schwefelwasserstoff bildet unter Absatz von Schwefel ein nach Knoblauch riechendes Oel, welches leichter zugleich mit anderen Producten bei der Destillation mit Schwefelammonium erhalten wird.

Cyanwasserstoff-Benzil $C_{14}H_{10}O_4$, $2\,CyH$. Zu einer Lösung des Benzils in kochendem Weingeist wird etwa das gleiche Vol. fast wasserfreier Blausäure gefügt; beim Stehen bilden sich glänzende rhombische Tafeln, die in der Wärme unter Zersetzung schmelzen, leicht in Aether und Weingeist löslich sind, mit Ammoniak oder Salpetersäure erwärmt, Benzil abscheiden, in weingeistiger Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd Cyansilber, mit Quecksilberoxyd erwärmt metallisches Quecksilber bilden, aber beim Kochen mit Wasser nicht verändert werden.

§. 823. Imabenzil $C_{14}H_{11}NO_2$. Durch die heisse Lösung des Benzils in absolutem Alkohol leitet man Ammoniakgas, lässt es 24 Stunden stehen, erhitzt die Flüssigkeit mit dem gebildeten Bodensatz und filtrirt; auf dem Filter bleibt das Imabenzil:

$$\underset{\text{Benzil.}}{C_{14}H_{10}O_4} + NH_3 = \underset{\text{Imabenzil.}}{C_{14}H_{11}NO_2} + 2\,HO$$

Weisses geruchloses Pulver, unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether und Weingeist und aus der Lösung in Aetherweingeist sich in mikroscopischen Säulen abscheidend; es schmilzt bei 140°, wobei es sich schon theilweise zersetzt, und bleibt beim Erkalten weich. Mit Salpetersäure erhitzt entwickeln sich rothe Dämpfe; weingeistige Salzsäure lässt es beim Kochen unverändert; Wasser fällt aus der Lösung in erwärmter Schwefelsäure **Benzilam**, aus der Lösung in weingeistigem Kali **Benzilimid**.

Benzilimid $C_{28}H_{22}N_2O_4$ ($= 2\,C_{14}H_{11}NO_2$).

$$\underset{\text{Benzil.}}{2\,C_{14}H_{10}O_4} + 2\,NH_3 = \underset{\text{Benzilimid.}}{C_{28}H_{22}N_2O_4} + 4\,HO$$

Die vom Imabenzil filtrirte heisse weingeistige Lösung setzt beim Erkalten feine seidenglänzende Nadeln von Benzilimid ab, die büschelförmig vereinigt sind, bei 130° schmelzen, gummiartig wieder erstarren und scheinbar unzersetzt destilliren; aber das Destillationsproduct ist leicht löslich in Aether, während das Benzilimid in demselben, so wie auch in Weingeist schwer löslich ist. — Von Salzsäure und kochender Kalilauge wird es nicht zersetzt, beim Erwärmen mit Salpetersäure entwickeln sich rothe Dämpfe, in erwärmter Schwefelsäure löst es sich leicht und Wasser fällt aus der Lösung **Benzilam**.

Benzilam $C_{28}H_{18}N_2$. Bei der Darstellung des Benzilimids scheiden sich häufig mit den feinen Nadeln desselben dickere Krystalle des Benzilams ab, oder man löst die beiden vorigen Verbindungen in concentrirter Schwefelsäure und fällt mit Wasser.

$$\underset{\text{Benzil.}}{2\,C_{14}H_{10}O_4} + 2\,NH_3 = \underset{\text{Benzilam.}}{C_{28}H_{18}N_2} + 8\,HO$$

Aus Weingeist in langen, aus Aether in kurzen aber dicken Säulen krystallisirend, die bei 105° schmelzen, nach vollständigem Schmelzen unkrystallinisch erstarren, beim gelinden Erwärmen aber wieder krystallisiren. Das Benzilam löst sich leicht in Aether, Weingeist und unverändert in concentrirter Schwefelsäure, wird durch weingeistiges Kali nicht, aber schnell von Salpetersäure zersetzt.

Azobenzil ($C_{21}H_{15}NO_2$?). Beim Vermischen einer weingeistigen Benzillösung mit wässrigem Ammoniak scheidet sich ein Niederschlag ab, der diese Verbindung ist und aus Weingeist in irisirenden, dünnen Blättchen und Nadeln krystallisirt.

§. 824. **Benzilsäure** $C_{14}H_{12}O_6$. Benzil oder Benzoin kocht man so lange mit concentrirtem weingeistigem Kali, bis eine Probe von Wasser nicht mehr getrübt wird, setzt etwas kohlensaures Ammoniak hinzu, verdunstet im Wasserbade zur Trockne, zieht mit Weingeist aus dem Rückstande das benzilsaure Kali aus, reinigt dasselbe durch Umkrystallisiren und zerlegt es mit einer Säure.

Die Benzilsäure bildet harte glänzende, geruchlose Nadeln, die bei 120° schmelzen, bei stärkerem Erhitzen violette Dämpfe liefern, welche sich zu einem Oele condensiren; sie ist wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser und sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit rother Farbe gelöst, die Farbe verschwindet auf Zusatz von Wasser; Phosphorchlorid bildet damit Salzsäure, Phosphoroxychlorid und Chlorbenzil. Das benzilsaure Kali liefert bei trockner Destillation ein farbloses Oel, das dem Naphtalin ähnlich riecht, unverändert destillirbar ist, sich in Weingeist löst und durch Wasser wieder daraus gefällt wird.

Benzilsaures Kali $C_{14}H_{11}KO_6$. In Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystalle, die über 200° schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen.

Benzilsaures Bleioxyd $C_{14} H_{11} PbO_6$. Weisser pulveriger Niederschlag.

Benzilsaures Silberoxyd $C_{14} H_{11} Ag O_6$. Weisser krystallinischer Niederschlag, etwas löslich in heissem Wasser und bei 100° smalteblau werdend.

§. 825. Benzilchlorür $C_{14} H_{11} O_4 Cl$. Es entsteht bei Destillation der Benzilsäure mit Phosphorchlorid und ist eine farblose, stark riechende, bei etwa 270° siedende Flüssigkeit, die an feuchter Luft oder mit Kalilauge Benzilsäure und Salzsäure liefert, mit Ammoniak und Anilin krystallisirbare Verbindungen giebt (Benzilamid und Benzilanilid).

Benzaceton, Benzophenon $C_{13} H_{10} O_2 \left[\begin{matrix} C_7 H_5 O_2 \\ C_6 H_5 \end{matrix}\right\}\right]$.

§. 826. Trockner benzoësaurer Kalk wird mit $^1/_{10}$ gebranntem Kalk gemengt und destillirt; das rohe Destillat rectificirt man mit eingesenktem Thermometer, bei welcher Operation zuerst Benzin, dann zwischen 315° und 325° das Benzophenon übergeht, welches in der Vorlage erstarrt und aus einer Mischung von Alkohol und Aether umkrystallisirt wird.

$$2 C_7 H_5 Ca O_4 = C Ca_2 O_6 + C_{13} H_{10} O_2$$

Benzoësaurer Kalk. — Benzophenon.

Zugleich mit dem Benzophenon bilden sich noch etwas Bittermandelöl und zwei Kohlenwasserstoffe (§. 828).

Das Benzophenon bildet grosse, farblose, angenehm ätherisch riechende, rhombische Krystalle, die bei 46° schmelzen, bei 315° unzersetzt destilliren, sich nicht in Wasser, ziemlich in Weingeist und leicht in Aether lösen; auch von kalter Schwefelsäure und Salpetersäure werden sie gelöst und durch Wasser wieder gefällt.

Mit Natronkalk auf etwa 260° erhitzt, zerlegt sich das Benzophenon in benzoësaures Salz und Benzin:

$$C_{13} H_{10} O_2 + Na H O_2 = C_6 H_6 + C_7 H_5 Na O_4$$

Benzophenon. — Benzin. — Benzoësaures Natron.

Rauchende Salpetersäure verwandelt es in der Wärme in Binitrobenzophenon $C_{13} H_8 (N O_4)_2 O_2$, welches lange Zeit flüssig bleibt, sich in Aether löst und daraus bald als gelbliches, krystallinisches Pulver wieder abscheidet. Schwefelammonium verwandelt es in Flavin:

$$C_{13} H_8 (N O_4)_2 O_2 + 12 H S = C_{13} H_{12} N_2 O_2 + 8 H O + 12 S$$

Binitrobenzophenon. — Flavin.

§. 827. Flavin (Diphenylharnstoff) $C_{13} H_{12} N_2 O_2$. — Schöne farblose, oder schwach gelbliche Nadeln, die in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich sind und mit schmelzendem Kalihydrat Anilin entwickeln.

Salzsaures Flavin. Lange Blätter, leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Weingeist; sie zersetzen sich bei trockner Destillation. Die Lösung giebt mit **Platinchlorid** einen pulverigen Niederschlag $C_{13} H_{12} N_2 O_2$, 2 H Cl, 2 Pt Cl_2.

§. 828. Bei der Rectification der Destillationsproducte des benzoësauren Kalks gehen unter 315° zwei (mit dem Naphtalin $C_{10} H_8$ isomerische) Kohlenwasserstoffe über.

a. Schöne Nadeln, die bei 92° schmelzen und aus kochendem Alkohol sich umkrystallisiren lassen; sie scheiden sich an der Oberfläche ab, wenn man die Destillationsproducte des benzoësauren Kalks in concentrirter Schwefelsäure löst.

b. Kleine, bei 65° schmelzende und nach Rosen riechende Warzen, die sich weniger in Alkohol und Aether lösen, als die andere Verbindung. Mit Brom bilden sie eine krystallisirbare Verbindung. Man erhält nur diesen Kohlenwasserstoff gelöst in Benzin, wenn man benzoësaures Kali mit Natronkalk destillirt oder die Dämpfe des benzoësauren Ammoniaks über erhitzten Baryt leitet; durch Destillation aus dem Wasserbade entfernt man das Benzin. (Er ist vielleicht mit dem §. 697 erwähnten Kohlenwasserstoff identisch.)

Benzoësäure $C_7 H_6 O_4$.

§. 829. Sie findet sich im Benzoëharz, Drachenblut, Storax, Perubalsam, Tolubalsam, in dem Harz von Xanthorraea hastilis, im Majoranöl, Bergamottöl, im Samen von Evonymus europaeus, in der Vanille, in Anthoxanthum odoratum und Asperula odorata, ferner im Castoreum, in frischem und namentlich im gefaulten Harn. — Durch Oxydation erhält man sie aus dem Bittermandelöl, Benzalkohol, Cumol, dem Zimmtöl und der Zimmtsäure, den Proteïnsubstanzen; aus Chinasäure bildet sie sich bei trockner Destillation, aus Hippursäure wird sie durch Kochen mit Säuren in Alkalien abgeschieden u. s. w.

Gestossenes Benzoëharz wird in einem Sublimationsapparat erhitzt; oder einigemal mit Kalkhydrat und Wasser ausgekocht und aus der colirten und abgedampften Flüssigkeit mit einer Säure die Benzoësäure abgeschieden; oder in Weingeist gelöst, Salzsäure bis zur eintretenden Trübung zugemischt und destillirt; es geht hiebei Benzoësäure-Aethyläther über, den man durch Kochen mit Kali zerlegt und mit Säuren aus dem Kalisalze die Benzoësäure abscheidet. — Hippursäure wird mit gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser ½ Stunde gekocht, die ausgeschiedene, zusammengeballte Benzoësäure zerrieben, mit kaltem Wasser gewaschen und der Sublimation unterworfen.

Die sublimirte Säure besteht aus perlglänzenden Nadeln und Blättern, die bei 120°,5 schmelzen, bei 239° ins Kochen gerathen und deren Dampf zu Thränen und zum Husten reizt; die Dampfdichte ist 4,27; die reine Säure ist geruchlos, schmeckt schwach sauer, löst sich sehr wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser, in 25 Thl. Aether, in 2 Thl. kaltem und 1 Thl. kochendem absolutem Weingeist; auch von concentrirter Schwefelsäure wird sie gelöst und durch Wasser wieder gefällt.

Wird die Benzoesäure in Dampfform durch ein mit Bimsteinstücken

gefülltes glühendes Rohr oder über rothglühendes Eisen geleitet, so zerfällt sie in Kohlensäure und Benzin:

$$\underset{\text{Benzoësäure.}}{C_7H_6O_4} = CO_4 + \underset{\text{Benzin.}}{C_6H_6}$$

Dieselbe Zerlegung findet bei Destillation der Säure mit überschüssigem kaustischem Kalk oder Baryt statt.

Mit rauchender Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid bildet sie Sulfobenzoësäure.

Verdünnte Salpetersäure wirkt selbst beim Kochen nur schwach auf die Benzoësäure ein; von rauchender Salpetersäure oder von einem Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure wird sie in Nitrobenzoësäure, von einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure in Binitrobenzoësäure übergeführt.

Chlor verwandelt die trockne Benzoësäure im Sonnenlicht und die heisse wässerige Lösung in mehrere Chlorbenzoësäuren; beim Einleiten von Chlor in eine Lösung der Benzoësäure in überschüssiger Kalilauge wird ebenfalls Chlorbenzoësäure gebildet; auch wenn man Benzoësäure mit wässrigem Chlorkalk oder mit chlorsaurem Kali und Salzsäure kocht, oder mit Antimonchlorid gelinde erwärmt. — Brom wirkt im Sonnenlichte rascher ein als Chlor und verwandelt die Benzoësäure in Brombenzoësäure und ein braunes Oel.

Phosphorchlorid und Benzoësäure liefern in der Wärme Salzsäure, Phosphoroxychlorid und Chlorbenzoyl.

Im thierischen Organismus verwandelt sich die Benzoësäure in Hippursäure.

Die meisten benzoësauren Salze sind leicht löslich in Wasser und Weingeist; aus ihrer Lösung wird durch stärkere Säuren die Benzoësäure gefällt, indem erst milchige Trübung eintritt und dann sich Krystalle abscheiden; viele liefern bei der trockenen Destillation Benzin, Benzophenon, unzersetzte Benzoësäure und mit dem Naphtalin isomerische Kohlenwasserstoffe.

Benzoësaures Ammoniak. Neutrales. Benzoësäure wird in der Wärme in concentrirtem Ammoniak gelöst, beim Erkalten krystallisirt es nadelförmig; es ist zerfliesslich, leicht löslich in Weingeist, verwandelt sich beim Verdunsten der Lösung in das saure Salz, zerlegt sich bei trockner Destillation in Benzonitril (§. 719) und Wasser und liefert über glühenden Baryt geleitet, ebenfalls Benzonitril und einen dem Naphtalin isomerischen Kohlenwasserstoff.

Saures. Es entsteht beim Verdunsten der wässrigen Lösung des neutralen Salzes und schiesst in grossen in Wasser schwer löslichen Krystallen an.

Benzoësaures Kali. Neutrales. Aus heisser weingeistiger Lösung in büschelförmig vereinigten Nadeln und in Blättchen, aus wässriger Lösung schwierig in Nadeln krystallisirend. Es verliert bei 100° 1 Aeq. aq.

Saures $C_7H_5KO_4, C_7H_6O_4$. Es ist im Rückstande von der Bereitung des Essigsäureanhydrids aus Chlorbenzoyl und essigsaurem Kali enthalten und krystallisirt aus heissem Weingeist in perlglänzenden Blättchen; in 10 Thl. Wasser und vielem siedendem Weingeist ist es löslich.

Benzoësaures Natron. Etwas verwitternde, in Weingeist wenig lösliche Nadeln.

Benzoesaures Lithion. Amorphe, leicht lösliche Masse.

Benzoesaurer Baryt $C_7 H_5 Ba O_4 + 2\ aq$. In kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter lösliche Nadeln.

Benzoesaurer Strontian. Gleicht dem vorigen Salze.

Benzoesaurer Kalk $C_7 H_5 Ca O_4 + 4\ aq$. Körner oder büschelförmig vereinigte Nadeln.

Benzoesaure Magnesia. In Wasser leicht lösliche Krystalle.

Benzoesaure Thonerde. Benzoesaures Kali bringt in einer ziemlich concentrirten Alaunlösung einen krystallinischen Niederschlag hervor.

Benzoesaures Chromoxydul $C_7 H_5 Cr O_4$. Hell graurother Niederschlag, den Chromchlorür mit benzoesaurem Kali giebt; an der Luft wird er graugrün und verliert bei 100° Wasser.

Benzoesaures Manganoxydul $C_7 H_5 Mn O_4 + aq$. Wasserhelle Nadeln, in 20 Thl. kaltem und leichter in heissem Wasser löslich.

Benzoesaures Eisenoxydul. An der Luft verwitternde, in Wasser und Weingeist lösliche Nadeln.

Benzoesaures Eisenoxyd. Gelbe Nadeln, die aus einer Lösung des Eisenoxyds in Benzoesäure anschiessen. Von Wasser werden sie in eine basische, unlösliche und saure, lösliche Verbindung zerlegt. Benzoesaures Kali bringt in einer Eisenchloridlösung, welche mit nur so viel Ammoniak vermischt ist, dass erst nach einigen Stunden Eisenoxyd abgeschieden wird, einen voluminösen, fleischfarbenen Niederschlag hervor.

Benzoesaures Kobaltoxyd. Rothe, in Wasser lösliche Krystalle.

Benzoesaures Nickeloxyd. Grüne, in Wasser lösliche Krystalle.

Benzoesaures Zinkoxyd. Lösliches und krystallisirbares Salz.

Benzoesaures Kupferoxyd. Blauer beim Trocknen grün werdender Niederschlag, den benzoesaure Alkalien in Kupferoxydsalzen hervorbringen; aus erwärmter, verdünnter Essigsäure krystallisirt er in kleinen Nadeln. Bei trockner Destillation liefert er Benzoesäure, Benzin, Phenylalkohol, Phenyläther, Benzoesäure-Phenyläther und einen Kohlenwasserstoff (§. 697); erhitzt man nicht bis zur vollständigen Zersetzung, so enthält der Rückstand salicylsaures Kupferoxydul.

Benzoesaures Wismuthoxyd. Weisser Niederschlag, der aus einer warmen Lösung in wässriger Benzoesäure beim Erkalten in Nadeln anschiesst und von Wasser und Weingeist zersetzt wird.

Benzoesaures Bleioxyd $C_7 H_5 Pb O_4 + aq$. Aus der Lösung des Bleioxyds in Benzoesäure schiessen auch in Weingeist lösliche Krystallblättchen an; aus neutralen Bleisalzen fällt benzoesaures Kali ein krystallinisches, in verdünnter Essigsäure beim Erwärmen lösliches Pulver. Benzoesaures Ammoniak fällt aus basisch essigsaurem Bleioxyd eine basische Verbindung: $C_7 H_5 Pb O_4, 2 Pb O$. Bei Digestion des benzoesauren Bleioxyds mit basisch essigsaurem Bleioxyd entsteht eine schwere krystallinische Verbindung von benzoesaurem Bleioxyd mit essigsaurem Bleioxyd.

Benzoesaures Silberoxyd $C_7 H_5 Ag O_4$. Käsiger Niederschlag, aus heisser wässriger Lösung in langen Blättchen sich abscheidend. — Brom verwandelt ihn in Brombenzoesäure und Bromsilber.

Benzoesaures Quecksilberoxydul $C_7 H_5 Hg O_4$. Voluminöser, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag.

Benzoesaures Quecksilberoxyd. Voluminöser, allmälig krystallinisch werdender Niederschlag.

§. 830. **Benzoesäure-Methyläther** $C_8 H_8 O_4$. Gleiche Theile Benzoesäure und Schwefelsäure werden mit ½ Thl. Holzgeist, oder benzoesaures Natron wird mit Schwefelsäure-Methyläther destillirt.

Farbloses, angenehm riechendes Oel, das bei 198⁰,5 siedet und dessen Dampfdichte 4,717 ist; es ist fast unlöslich in Wasser. — Chlor wird ohne sichtbare Veränderung absorbirt; unterwirft man aber die damit gesättigte Flüssigkeit der Destillation, so gehen Salzsäure, Chlormethyl und bei 195⁰ Chlorbenzoyl über und es bleibt ein schwarzer Rückstand.

Benzoesäure-Aethyläther $C_9 H_{10} O_4$. Weingeist, Benzoesäure und Salzsäure werden der Destillation unterworfen; das Uebergegangene giesst man mehreremal zurück und wechselt die Vorlage, wenn das Destillat von Wasser getrübt wird, fällt hieraus den Aether mit Wasser, und rectificirt ihn, nachdem er mit Chlorcalcium entwässert ist. Eine weingeistige Lösung der Benzoesäure mit etwas Salzsäure vermischt geht nach 14tägigem Stehen in den Aether über. — Bei Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Alkohol wird Benzoeäther gebildet und in geringerer Menge beim Kochen von Benzoesäureanhydrid und Weingeist. Unter den Producten der trocknen Destillation des Toluharzes findet sich derselbe Aether.

Angenehm aromatisch riechende, farblose Flüssigkeit, welche bei 209⁰ siedet und deren Dampfdichte 4,07 ist; sie ist nicht in kaltem, etwas in warmem Wasser und in Weingeist in allen Verhältnissen löslich.

Natronkalk entwickelt beim Erwärmen mit dem Aether Wasserstoff und essigsaures und benzoesaures Salz werden gebildet.

Natrium wirkt erst zwischen 60⁰ und 70⁰ ein, wobei ohne Gasentwickelung benzoesaures Natron, Natriumäthylat und ein anderes Natronzalz entstehen.

Ammoniak bildet mit dem Benzoeäther beim längeren Stehen Benzamid und Weingeist.

Concentrirte Salpetersäure bildet Nitrobenzoesäureäther, zugleich entsteht viel Nitrobenzoesäure; ein kaltes Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure verwandelt ihn in Nitrobenzoesäureäther.

Chlor wirkt erst zwischen 60⁰ und 70⁰ ein, wobei Salzsäure, Chloräthyl, Chlorbenzoyl und andere Producte entstehen.

Mit Zinkchlorür destillirt geht Chloräthyl über und benzoesaures Zinkoxyd bleibt zurück.

Phosphorchlorid wirkt nicht ein.

Benzoesäure-Amyläther $C_{12} H_{16} O_4$. Schwefelsäure, Amylalkohol und benzoesaures Natron werden mit einander destillirt. — Zwischen 252⁰ und 254⁰ siedendes Oel.

§. 831. Benzoesäure-Phenyläther $C_{13} H_{10} O_4$. Es bildet sich bei Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Phenylalkohol, bei der Destillation des Benzoyl-Salicylanhydrids:

$$\underset{\text{Benzoyl-Salicylanhydrid.}}{C_{14} H_{10} O_8} = \underset{\text{Benzoesäure-Phenyläther.}}{C_{13} H_{10} O_4} + C O_4;$$

und bei trockner Destillation des benzoesauren Kupferoxyds.

Phenylalkohol wird so lange mit Chlorbenzoyl erwärmt, als sich noch Salzsäure entwickelt und der Rückstand aus einem Gemenge von Alkohol und Aether

umkrystallisirt. — Benzoesaures Kupferoxyd unterwirft man der Destillation, neutralisirt das Destillat mit Sodalösung, erhitzt so lange noch mit den Wasserdämpfen sich Benzin verflüchtigt und giesst die benzoesaures Natron haltende Flüssigkeit von den Krystallen des benzoesauren Phenyläthers ab; dieser ist noch durch Phenylalkohol und Phenyläther (§. 697) verunreinigt, wovon er durch Waschen mit wenig heissem Weingeist und Umkrystallisiren aus einer grösseren Menge Weingeist gereinigt wird.

Farblose, harte rhombische Säulen, beim Erwärmen schwach und angenehm nach Geranium und Rosen riechend, bei 66° schmelzend und in höherer Temperatur unzersetzt sich verflüchtigend; sie lösen sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist und Aether.

Von Chlor wird er in eine weiche Verbindung verwandelt, wohl aus Benzoesäure-Chlorphenyläther und Benzoesäure-Bichlorphenyläther bestehend. Phosphorchlorid ist ohne Einwirkung. Brom entwickelt mit Heftigkeit Bromwasserstoffsäure und es bilden sich Benzoesäure-Bromphenyläther, und Benzoesäure-Bibromphenyläther.

Kochende Salpetersäure greift den Benzoesäure-Phenyläther an. — Von einem kalten Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird er in Nitrobenzoesäure-Binitrophenyläther übergeführt.

Von concentrirter Schwefelsäure wird er in Benzoesäure und Phenylschwefelsäure verwandelt.

Wässriges Kali zerlegt ihn im verschlossenen Rohr bei 120° nicht, bei 150° in Benzoesäure und Phenylalkohol, weingeistiges Kali bewirkt schon in der Kälte diese Zerlegung.

Beim Erhitzen in Ammoniakgas, oder beim Kochen mit weingeistigem Ammoniak entstehen Benzamid und Phenylalkohol.

Benzoesäure-Chlorphenyläther. Leitet man über den geschmolzenen Benzoesäure-Phenyläther Chlorgas, so erhält man einen ölförmigen, die Augen zu Thränen reizenden (Gemenge von Chlorsubstitutionsproducten des Phenylalkohols) und einen festen, aus Aether in platten Krystallen anschiessenden Körper, letzterer scheint ein Gemenge von Benzoesäure-Chlor-, Bichlor- und Trichlorphenyläther zu sein; er schmilzt bei 84° und giebt mit weingeistigem Kali Chlorkalium, benzoesaures Kali und einen harzartigen Körper.

Benzoesäure-Bromphenyläther $C_{13}H_9BrO_4$ und $C_{13}H_8Br_2O_4$. Ein Gemenge beider Verbindungen (zugleich mit einem ölartigen Körper) entsteht bei Einwirkung des Broms auf Benzoesäure-Phenyläther. Es krystallisirt aus heissem Weingeist in feinen, dendritisch vereinigten Nadeln, die unter 100° schmelzen und unzersetzt zu sublimiren scheinen; in Wasser sind sie nicht, in Weingeist und Aether in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich, Wasser fällt aus der Lösung Benzoesäure und beim Sättigen des Filtrats mit Baryt bleibt ein lösliches Barytsalz.

Von einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure werden die Krystalle in Nitrobenzoesäure-Bromphenyläther verwandelt.

Weingeistiges Kali zerlegt sie schon in der Kälte in Benzoesäure und Bromphenylalkohol.

Benzoesäure-Binitrophenyläther $C_{13}H_8(NO_4)_2O_4$. Mit Chlorbenzoyl befeuchteter Binitrophenylalkohol wird gelinde erwärmt. — Aus heissem Weingeist in gelben, rhombischen Blättchen anschiessend, die nicht in Wasser, wenig in kaltem Weingeist, ziemlich in warmem Aether löslich sind.

Benzoesäure-Trinitrophenyläther $C_{13} H_7 (N O_4)_3 O_4$. Er wird wie vorige Verbindung aus Trinitrophenylalkohol dargestellt. — Goldgelbe, rhombische Blättchen, in der Wärme schmelzend und beim Erkalten krystallinisch erstarrend, bei stärkerem Erhitzen verpuffend, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether in der Kälte wenig, in der Wärme mehr löslich. — Von kochendem Ammoniak wird er zum Theil mit gelber Farbe, von kochender Kalilauge mit tief gelbrother Farbe gelöst.

§. 832. Chlorbenzoesäure $C_7 H_5 Cl O_4$. Lässt man auf Benzoesäure Chlor einwirken, so entstehen mehrere Substitutionsproducte, die schwierig zu trennen sind; ähnliche Gemenge bilden sich bei Behandlung der Benzoesäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, der Lösung der Benzoesäure in überschüssigem Kali mit Chlor und der Zimmtsäure mit wässrigem Chlorkalk oder Salzsäure und chlorsaurem Kali.

Bei Destillation der Salicylsäure mit Phosphorchlorid entsteht Chlorbenzoylchlorür; der zwischen 200° und 250° siedende Theil des Destillats wird mit heissem Wasser behandelt, wodurch er in Salzsäure und Chlorbenzoesäure zerlegt wird.

Die Chlorbenzoesäure bildet glänzende, der Salicylsäure sehr ähnliche Nadeln, die einen höheren Schmelzpunkt als die Benzoesäure haben und ohne Zersetzung sublimiren; in heissem Wasser ist sie leicht löslich.

Chlorbenzoesaures Ammoniak ist leicht löslich.

Chlorbenzoesaurer Baryt $C_7 H_4 Ba Cl O_4$. Blendend weisse Krystallwarzen, die in Wasser leicht löslich sind.

Chlorbenzoesaures Silberoxyd $C_7 H_4 Ag Cl O_4$. Kochende Lösungen des Ammoniaksalzes und salpetersauren Silberoxyds setzen beim Vermischen kleine schwere und beim Erkalten der darüber stehenden Flüssigkeit grössere Krystalle ab.

§. 833. Brombenzoesäure $C_7 H_5 Br O_4$. In ein Brom enthaltendes Stöpselglas stellt man ein offenes Rohr mit benzoesaurem Silberoxyd und lässt es verschlossen 24 Stunden stehen. Die gebildete Brombenzoesäure wird mit Weingeist oder Aether ausgezogen und durch Verdunsten des Lösungsmittels gewonnen.

Farblose, krystallinische Masse, die bei 100° schmilzt und bei 250° sublimirt, sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist, Holzgeist und Aether löst.

Die Salze sind meistens löslich und krystallisirbar.

Das Bleisalz wird in gelben Krystallkörnern durch Fällen von Bleizucker mit brombenzoesaurem Kali erhalten.

Das Silbersalz $C_7 H_4 Ag Br O_4$ ist in warmem Wasser löslich.

§. 834. Nitrobenzoesäure $C_7 H_5 (N O_4) O_4$. Ein Gemenge von 1 Thl. Benzoesäure und 2 Thl. Salpeter wird unter Umrühren mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, das Gemisch bis zum Erweichen erhitzt und die gebildete Nitrobenzoesäure aus Wasser umkrystallisirt. Oder man kocht Benzoesäure so lange mit überschüssiger Salpetersäure, als noch rothe Dämpfe entweichen

und reinigt die nach dem Erkalten sich abscheidende Nitrobenzoesäure durch Umkrystallisiren. — Bittermandelöl, Cumol, Drachenblut, Zimmtsäure u. s. w. geben bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure ebenfalls Nitrobenzoesäure.

Farblose, meistens zusammengruppirte Krystallblättchen, die unter Wasser schon unter 100^0, für sich bei 127^0 schmelzen und bei 110^0 anfangen zu sublimiren; die Dämpfe reizen zum Husten. Die Nitrobenzoesäure löst sich in 400 Thl. kaltem und 10 Thl. kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

In starker Salpetersäure löst sie sich und wird erst bei anhaltendem Kochen damit zersetzt. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie gelöst und beim Erhitzen damit entsteht eine eigenthümliche Säure, deren Barytsalz löslich ist (Nitrosulfobenzoesäure ?).

In Chlorgas sublimirt sie unverändert.

Bei gelindem Erwärmen mit Phosphorchlorid entstehen Phosphoroxychlorid, Salzsäure und Nitrobenzoylchlorür.

Von Schwefelammonium wird sie in Benzaminsäure verwandelt.

Im thierischen Organismus verwandelt sie sich in Nitrohippursäure.

Die nitrobenzoesauren Salze krystallisiren meistens, geben in höherer Temperatur Nitrobenzin und verpuffen bei raschem Erhitzen.

Nitrobenzoesaures Ammoniak. Das neutrale Salz verliert beim Verdunsten der Lösung Ammoniak, und es bleiben glänzende Nadeln des sauren Salzes, $C_7H_4(NH_4)(NO_4)O_4$, $C_7H_5(NO_4)O_4$, die bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren und bei anhaltendem Schmelzen Nitrobenzamid liefern.

Nitrobenzoesaures Kali. Kleine Nadeln, die über den Schmelzpunkt erhitzt Funken sprühen und Nitrobenzin liefern.

Nitrobenzoesaures Natron. Zerfliesslich und schwierig krystallisirbar.

Nitrobenzoesaurer Baryt $C_7H_4Ba(NO_4)O_4 + 4\,aq.$ Glänzende Krystalle.

Nitrobenzoesaurer Strontian $C_7H_4Sr(NO_4)O_4 + 2\,aq.$ Federförmig oder büschelförmig vereinigte Nadeln.

Nitrobenzoesaurer Kalk $C_7H_4Ca(NO_4)O_4 + 2\,aq.$ Wenig glänzende Krystalle.

Nitrobenzoesaures Manganoxydul $C_7H_4Mn(NO_4)O_4 + 4\,aq.$ Farblose Krystalle.

Nitrobenzoesaures Eisenoxyd $C_7H_4fe(NO_4)O_4$. Fleischfarbenes Pulver, welches Eisenchlorid aus einer kochenden Lösung der Säure fällt.

Nitrobenzoesaures Zinkoxyd $C_7H_4Zn(NO_4)O_4 + 5\,aq.$ Das saure Ammoniaksalz bringt in einer Zinkvitriollösung einen gallertartigen Niederschlag hervor, der ein basisch nitrobenzoesaures Zinkoxyd ist. Beim Verdunsten des Filtrats erhält man blättrige Krystalle des neutralen Salzes.

Nitrobenzoesaures Bleioxyd $C_7H_4Pb(NO_4)O_4$. Eine kochende wässrige Lösung der Nitrobenzoesäure mit basisch essigsaurem Bleioxyd vermischt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, setzt beim Erkalten sternförmige Krystalle ab. Nitrobenzoesaures Kali fällt aus Bleizucker ein basisches Salz.

Nitrobenzoesaures Kupferoxyd $C_7H_4Cu(NO_4)O_4 + aq.$ Die heisse Lösung der Säure mit essigsaurem Kupferoxyd versetzt scheidet beim Erkalten ein blaues Pulver ab.

Nitrobenzoesaures Silberoxyd $C_7H_4Ag(NO_4)O_4$. Das neutrale nitrobenzoesaure Ammoniak bringt in Silberlösung einen Niederschlag hervor, der

aus heissem Wasser in Blättchen anschiesst, bei 120° Säure verliert, bei stärkerem Erhitzen Nitrobenzin liefert und verpufft.

§. 835. Nitrobenzoesäure-Methyläther $C_8 H_7 (NO_4) O_4$. Durch die Lösung der Nitrobenzoesäure in Holzgeist leitet man Salzsäuregas, bis ein Theil des Holzgeistes abdestillirt ist, fällt aus dem Rückstande mit Wasser den Aether und reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus Weingeist.

Weisse, undurchsichtige Säulen, schwach gewürzhaft riechend, bei 70° schmelzend, bei 279° siedend, nicht in Wasser, wenig in Alkohol und Aether, etwas mehr in Holzgeist löslich.

Nitrobenzoesäure-Aethyläther $C_9 H_9 (NO_4) O_4$. Man stellt ihn wie den Methyläther aus Weingeist, Nitrobenzoesäure und Salzsäure dar, oder tropft in ein kalt gehaltenes Gemisch von 2 Thl. Schwefelsäure und 1 Thl. Salpetersäure Benzoesäure-Aethyläther, lässt einige Zeit stehen, fällt durch Zusatz einer grossen Menge Wasser den Aether und krystallisirt aus Weingeist um.

Rhombische Säulen, die bei 42° schmelzen und bei ungefähr 298° sieden, gewürzhaft riechen, sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, besonders in heissem, lösen.

Mit Ammoniak giebt der Nitrobenzoesäure-Aethyläther Nitrobenzamid und Weingeist, mit Schwefelammonium Benzaminsäure-Aethyläther.

§. 836. Nitrobenzoesäure-Bibromphenyläther $[C_{13} H_7 Br_2 (NO_4) O_4]$. Beim Eintragen von Benzoesäure-Bibromphenyläther (§. 831) in ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure scheidet er sich harzartig ab; aus heisser weingeistiger Lösung krystallisirt er in kleinen warzenförmig vereinigten Nadeln, die zwischen 90° und 100° schmelzen, nicht in Wasser, wenig in heissem Weingeist löslich sind und mit weingeistigem Kali nitrobenzoesaures Kali und die Kaliverbindung des Bibromphenylalkohols geben.

Nitrobenzoesäure-Binitrophenyläther $C_{13} H_7 (NO_4)_3 O_4$. Gepulverter Benzoesäure-Phenyläther wird in ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure getragen; er löst sich anfangs klar, sobald aber eine grössere Menge eingetragen ist, scheiden sich plötzlich kleine Krystalle aus, die mit Wasser und Weingeist gewaschen werden.

Weisses krystallinisches Pulver, das in der Wärme gelb wird, bei 150° schmilzt, im Luftstrome sublimirbar ist ohne zu sieden und beim Erhitzen im Rohre verpufft; kochender Weingeist und Aether lösen geringe Mengen.

Von Schwefelsäure wird diese Verbindung in Nitrobenzoesäure und Binitrophenylalkohol zerlegt, mit weingeistigem Kali entstehen nitrobenzoesaures Kali und die Kaliverbindung des Binitrophenylalkohols. Schwefelammonium löst sie mit blutrother Farbe.

§. 837. Binitrobenzoesäure $C_7 H_4 (NO_4)_2 O_4$. — In ein auf 50° — 60° erwärmtes Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure trägt man geschmolzene Benzoesäure in kleinen Stückchen, erwärmt nach völliger Lösung noch etwa 1 Stunde gelinde und sobald die Flüssigkeit anfängt sich zu trüben fügt man Wasser hinzu; die ausgeschiedenen Flocken werden mit Wasser gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt.

Aus heisser weingeistiger Lösung scheidet sich die Säure beim Erkalten in Blättchen, beim freiwilligen Verdunsten in Säulen ab, welche

in gelinder Wärme schmelzen, bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren, in kaltem Wasser wenig, in heissem mehr und leicht in heissem Weingeist und Aether löslich sind. — Concentrirte Schwefelsäure löst sie in gelinder Wärme und Salpetersäure beim Kochen ohne Zersetzung.

Binitrobenzoesaures Ammoniak $C_7 H_3 (N H_4) (N O_4)_2 O_4$. Zarte seidenglänzende Nadeln, leicht löslich in heissem Wasser.

Binitrobenzoesaures Kali und Natron sind leicht löslich und krystallisirbar.

Binitrobenzoesaures Bleioxyd ist ein Niederschlag.

Binitrobenzoesaures Silberoxyd $C_7 H_3 Ag (N O_4)_2 O_4$ wird aus salpetersaurem Silberoxyd durch das Ammoniaksalz gefällt.

§. 838. Binitrobenzoesäure-Aethyläther $C_9 H_8 (NO_4)_2 O_4$. Die Lösung der Binitrobenzoesäure in heissem absolutem Alkohol scheidet ein beim Erkalten erstarrendes Oel ab; man wäscht mit verdünntem Ammoniak und krystallisirt aus Weingeist um.

Lange, glänzende, kaum gelblich gefärbte Nadeln, die durch heisse Kalilauge schnell in Weingeist und Binitrobenzoesäure zersetzt werden.

§. 839. Benzaminsäure $C_7 H_7 NO_4$ *) $\left[\left. \begin{matrix} C_7 H_4 (N H_2) O_2 \\ H \end{matrix} \right\} O_2 ? \right]$. Nitrobenzoesäure wird in überschüssigem wässrigen Ammoniak gelöst, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt und unter fortwährendem Einleiten des Gases gekocht, bis kein Gas mehr absorbirt wird. Die vom Schwefel abgegossene Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von Essigsäure Benzaminsäure aus, die aus heissem Wasser umkrystallisirt wird.

$$\underset{\text{Nitrobenzoesäure}}{C_7 H_5 (N O_4) O_4} + 6 H S = \underset{\text{Benzaminsäure.}}{C_7 H_7 N O_4} + 4 H O + 6 S$$

Kleine weisse Krystallwarzen und Kugeln, die beim Erhitzen schmelzen und theilweise unzersetzt sublimiren, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether reichlich löslich sind; die Lösung der Benzaminsäure zersetzt sich an der Luft.

Beim Erhitzen mit Platinschwamm zerfällt sie in Kohlensäure und Anilin.

Gewöhnliche kochende Salpetersäure zersetzt sie, rauchende verwandelt sie in Pikrinsäure. — Bei anhaltendem Einleiten von salpetriger Säure in eine wässrige Lösung der Benzaminsäure entsteht Oxybenzoesäure.

Mit concentrirter Schwefelsäure bildet sie Sulfanilsäure.

*) Die Benzaminsäure hat nicht die Constitution der Aminsäuren (§. 44), welche nur von den Radicalen der zweibasischen Säuren gebildet werden. Nähme man an, dass im Typus Ammoniumoxydhydrat, $\left. \begin{matrix} N H_4 \\ H \end{matrix} \right\} O_2$, 1 Aeq. H durch das Radical Benzoyl ($C_7 H_5 O_2$) vertreten wäre, so hätte man $N H_3 \left. \begin{matrix} (C_7 H_5 O_2) \\ H \end{matrix} \right\} O_2 = C_7 H_9 N O_4$, also 2 Aeq. H mehr, als in der Benzaminsäure enthalten sind.

Bei anhaltendem Kochen mit Braunstein und Wasser oder mit übermangansaurem Kali entsteht Benzoesäure. Chlorgas verwandelt die wässrige Benzaminsäure in Benzoesäure.

Die Benzaminsäure bildet mit Säuren und Basen Verbindungen.

Salpetersaure Benzaminsäure $C_7H_7NO_4, NHO_6$. Aus einer Lösung der Benzaminsäure in heisser Salpetersäure scheiden sich kleine Krystallschuppen ab, die man aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Schwefelsaure Benzaminsäure $2\,(C_7\,H_7\,N\,O_4),\ S_2\,H_2\,O_8 + 4$ aq. Diamantglänzende Nadeln, aus der Lösung der Benzaminsäure in heisser Schwefelsäure anschiessend; sie können aus heissem Wasser umkrystallisirt werden, zerlegen sich aber bei anhaltender Einwirkung desselben allmälig in Benzaminsäure und Schwefelsäure und werden auf gleiche Weise bei Sättigung mit Kali, kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd und durch Chlorbarium zersetzt.

Die Verbindungen der Benzaminsäure mit den Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich in Alkohol und Wasser und können nicht krystallisirt erhalten werden. Mit Kalihydrat erhitzt liefern sie Anilin (und Ammoniak).

Benzaminsaures Kupferoxyd $C_7\,H_6\,Cu\,N\,O_4$ ist ein grüner, in Wasser und Alkohol nicht, in den Säuren löslicher Niederschlag.

Benzaminsaures Bleioxyd. Es ist eine pulverige in Wasser unlösliche, eine in schwerlöslichen Nadeln krystallisirende und eine in glänzenden, leichter löslichen Blättchen anschiessende Verbindung bekannt.

Benzaminsaures Silberoxyd $C_7\,H_6\,Ag\,N\,O_4$. Käsiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag, aus heissem Wasser in Schuppen anschiessend, beim Erhitzen sich schwärzend, dann schmelzend und reizende Dämpfe ausstossend.

§. 840. Benzaminsäure-Methyläther $C_8\,H_9\,N\,O_4$. Oelige Flüssigkeit, welche bei Einwirkung des Schwefelammoniums auf Nitrobenzoesäure-Methyläther sich bildet.

Benzaminsäure-Aethyläther $C_9\,H_{11}\,N\,O_4$. Eine weingeistige Lösung des Nitrobenzoesäure-Aethyläthers wird mit Schwefelammonium erwärmt und mit Wasser der Benzaminäther als Oel gefällt. — Ammoniak verwandelt ihn in das Amid der Benzaminsäure.

§. 841. Sulfobenzoesäure $C_7\,H_6\,S_2\,O_{10}\left[\begin{matrix}C_7\,H_4\,S_2\,O_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4\Big]$.

Die Dämpfe des Schwefelsäureanhydrids lässt man von Benzoesäure absorbiren, löst die zähe, durchscheinende Masse in Wasser, filtrirt von etwa ausgeschiedener Benzoesäure, sättigt mit kohlensaurem Baryt, versetzt die Lösung des sulfobenzoesauren Baryts nach der Concentration mit Salzsäure und zerlegt den auskrystallisirenden sauren sulfobenzoesauren Baryt mit der grade hinreichenden Menge Schwefelsäure und verdunstet die Lösung der freien Säure im Wasserbade.

Undeutliche, zerfliessliche Krystalle, deren Lösung mit Salpetersäure ohne Zersetzung zu erleiden gekocht werden kann.

Bei der Destillation mit Phosphorchlorid gehen Phosphoroxychlorid in ein bei 300° siedendes Liquidum $\left[\begin{matrix}C_7\,H_4\,S_2\,O_6\\Cl_2\end{matrix}\right]$ über, das mit kohlensaurem Ammoniak Salmiak und eine krystallisirende Substanz $\left[N_2\left\{\begin{matrix}C_7\,H_4\,S_2\,O_6\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.\right]$ liefert.

Die Sulfobenzoesäure ist zweibasisch. Die Salze mit überschüssigem

Kalihydrat erhitzt geben einen Schwefelsäure und schweflige Säure enthaltenden Rückstand.

Sulfobenzoesaures Kali. Neutrales. Schöne, zerfliessliche Krystalle. Saures. Efflorescirende Krystalle.

Das Natronsalz krystallisirt.

Sulfobenzoesaurer Baryt. Neutraler. $C_7H_4Ba_2S_2O_{10}$. Leicht löslich und schwierig krystallisirbar. Saurer $C_7H_5BaS_2O_{10} + 3$ aq. Farblose, an der Luft unveränderliche Säulen, die sich in 20 Thl. Wasser von 20°, in weniger heissem Wasser lösen.

Das Magnesiasalz, Zinksalz, Kobaltsalz, Nickelsalz, Eisenoxydulsalz und Kupfersalz krystallisiren gut.

Sulfobenzoesaures Bleioxyd $C_7H_4Pb_2S_2O_{10} + 4$ aq. Feine, strahlig vereinigte Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser.

Sulfobenzoesaures Silberoxyd $C_7H_4Ag_2S_2O_{10} + 2$ aq. In Wasser sehr lösliche kleine Nadeln.

Benzoesäureanhydrid $C_{14}H_{10}O_6$ $\left[\begin{matrix} C_7H_5O_2 \\ C_7H_5O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \Big]$.

§. 842. Es entsteht bei Einwirkung des Chlorbenzoyls auf ein benzoesaures Salz:

$$C_7H_5O_2Cl + C_7H_5NaO_4 = NaCl + C_{14}H_{10}O_6;$$

Chlorbenzoyl	Benzoesaures Natron		Benzoesäureanhydrid.

oder auf neutrales oxalsaures Kali:

$$C_2K_2O_8 + 2\,C_7H_5O_2Cl = 2\,KCl + C_{14}H_{10}O_6 + CO_2 + CO_4;$$

Oxalsaures Kali	Chlorbenzoyl		Benzoesäureanhydrid.

ferner beim Zusammenbringen des Phosphoroxychlorids oder Phosphorchlorids mit benzoesaurem Salze.

Gleiche Aeq. Chlorbenzoyl und gepulvertes trocknes benzoesaures Natron werden auf 130° erhitzt; man wäscht das Chlornatrium mit Wasser aus und krystallisirt das Benzoesäureanhydrid aus wenig heissem Weingeist um. — Zu 1 Aeq. Phosphoroxychlorid bringt man in kleinen Portionen 6 Aeq. benzoesaures Natron, erhitzt dann auf etwa 150°, wäscht das Product mit Wasser, dem etwas kohlensaures Natron zugesetzt ist, und krystallisirt um. — Statt das Benzoesäureanhydrid durch Umkrystallisiren zu reinigen, kann dieses auch durch Destillation geschehen.

Prismen, die in kaltem Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und nicht auf Lackmuspapier reagiren; sie schmelzen bei 42° und sieden bei 310°.

Bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder schneller bei Behandlung mit Alkalien wird das Benzoesäureanhydrid in Benzoesäure verwandelt.

Mit Alkohol längere Zeit erwärmt entsteht Benzoesäure-Aethyläther.

Von Ammoniak wird es in Benzamid und benzoesaures Ammoniak übergeführt. Anilin bildet in gelinder Wärme Benzanilid.

Mit trocknem ameisensaurem Natron erhitzt entwickelt sich Kohlenoxyd, Benzoesäure sublimirt und der Geruch nach Ameisensäure tritt auf.

Benzamid und Benzoesäureanhydrid liefern in der Wärme Benzoesäure und Benzonitril (§. 719).

§. 843. Benzoyl-Acetylanhydrid $C_9 H_8 O_6 \left[\begin{matrix} C_7 H_5 O_2 \\ C_2 H_3 O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \Big]$.
Chloracetyl bringt man mit benzoesaurem Natron zusammen, wobei so viel Wärme frei wird, dass man nicht nöthig hat zu erhitzen; das ölige Product wird mit Wasser und kohlensaurem Natron gewaschen, in reinem Aether gelöst und dieser verdunstet.

Oeliges Liquidum, schwerer als Wasser, angenehm nach spanischem Wein riechend und nicht sauer reagirend. Bei 150° geräth es ins Sieden und zerlegt sich in Essigsäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid (§. 19).

Mit Wasser gekocht wird es langsam, von kaustischen und kohlensauren Alkalien schnell in Benzoesäure und Essigsäure zerlegt.

§. 844. Benzoyl-Valerylanhydrid $C_{12} H_{14} O_6 \left[\begin{matrix} C_7 H_5 O_2 \\ C_5 H_9 O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \Big]$.
Auf valeriansaures Kali lässt man Chlorbenzoyl einwirken. — Schweres, neutral reagirendes Oel, dem Valeriansäureanhydrid ähnlich riechend und scharfe, zu Thränen reizende Dämpfe gebend. Bei etwa 260° zerlegt es sich in Valeriansäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid. Die Alkalien zerlegen es in Benzoesäure und Valeriansäure.

§. 845. Benzoyl-Oenanthylanhydrid $C_{14} H_{18} O_6$ $\left[\begin{matrix} C_7 H_5 O_2 \\ C_7 H_{13} O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \Big]$. Es entsteht aus Chlorbenzoyl und oenanthylsaurem Kali und ist ein schweres, neutrales, dem Oenanthylsäureanhydrid ähnlich riechendes Oel, das von Ammoniak in benzoesaures Ammoniak und Oenanthylamid zerlegt zu werden scheint.

§. 846. Benzoyl-Pelargylanhydrid $C_{16} H_{22} O_6$ $\left[\begin{matrix} C_7 H_5 O_2 \\ C_9 H_{17} O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \Big]$. Chlorbenzoyl lässt man auf pelargonsauren Baryt einwirken. — Farbloses, schweres, dem Pelargonsäureanhydrid ähnliches Oel, das einige Grad unter 0° butterartig wird und in höherer Temperatur erst scharfe Dämpfe ausstösst, dann sich in Benzoesäureanhydrid, Pelargonsäureanhydrid und Zersetzungsproducte des letzteren zerlegt. Alkalien bilden Benzoesäure und Pelargonsäure.

§. 847. Benzoyl-Myristylanhydrid $C_{21} H_{32} O_6$ $\left[\begin{matrix} C_7 H_5 O_2 \\ C_{14} H_{27} O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \Big]$. Mit myristinsaurem Kali bringt man Chlorbenzoyl zusammen. Das Anhydrid krystallisirt in silberglänzenden, angenehm rie-

chenden Blättchen, die bei 38° schmelzen und sich nicht leicht in Aether lösen.

§. 848. Benzoyl-Angelicasäureanhydrid $\text{Є}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6$ $\left[\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_5\text{O}_2\\ \text{Є}_5\text{H}_7\text{O}_2\end{matrix}\right\}\text{O}_2\Big]$. Angelicasaures Kali und Chlorbenzoyl werden gelinde erwärmt. Neutrales Oel, schwerer als Wasser und wie Angelicasäureanhydrid riechend. In einer Mischung von Kochsalz und Schnee wird es dick, beim Erwärmen stösst es scharfe Dämpfe aus.

§. 849. Nitrobenzoesäureanhydrid $\text{Є}_{14}\text{H}_8(\text{N}\text{O}_4)_2\text{O}_6$ $\left[\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_4(\text{N}\text{O}_4)\text{O}_2\\ \text{Є}_7\text{H}_4(\text{N}\text{O}_4)\text{O}_2\end{matrix}\right\}\text{O}_2\Big]$. Nitrobenzoesaures Kali wird mit Phosphoroxychlorid auf 150° erwärmt und das Product mit kaltem Wasser gewaschen. — Weisse Masse, fast unlöslich in kochendem Alkohol und Aether und in Berührung mit Wasser rasch in Nitrobenzoesäure übergehend; das Nitrobenzoesäureanhydrid ist weniger schmelzbar als die Nitrobenzoesäure.

§. 850. Benzoyl-Nitrobenzoylanhydrid $\text{Є}_{14}\text{H}_9(\text{N}\text{O}_4)\text{O}_6$ $\left[\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_5\text{O}_2\\ \text{Є}_7\text{H}_4(\text{N}\text{O}_4)\text{O}_2\end{matrix}\right\}\text{O}_2\Big]$. Es entsteht bei Einwirkung des Chlorbenzoyls auf nitrobenzoesaures Natron. — Aus der Lösung in wenig heissem Weingeist scheidet es sich beim Erkalten krystallinisch ab; es wird in der Wärme syrupartig.

§. 851. Benzoylsulfür $\text{Є}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$ $\left[\begin{matrix}\text{Є}_7\text{H}_5\text{O}_2\\ \text{Є}_7\text{H}_5\text{O}_2\end{matrix}\right\}\text{S}_2\Big]$. Bei Destillation des Chlorbenzoyls mit gepulvertem Schwefelblei geht ein gelbliches, zu einer gelben, weichen, krystallinischen Masse erstarrendes Oel über. Es riecht unangenehm, wird von Alkohol und wie es scheint von kochendem Wasser nicht zersetzt und giebt mit kochender Kalilauge langsam benzoesaures Kali und Schwefelkalium.

Benzoylchlorür $\text{Є}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Єl}$.

§. 852. Bei Einwirkung des Chlors auf Bittermandelöl (§. 791), des Phosphorchlorids auf Benzoesäure (§. 63) und des Phosphoroxychlorids auf benzoesaure Salze (§. 64) bildet sich diese Verbindung.

Aequivalente Mengen Phosphorchlorid und trockne Benzoesäure vermischt man in einer Retorte und erwärmt gelinde; sobald die heftige Reaction und Salzsäureentwickelung vorüber ist, unterwirft man sie der Destillation mit eingesenktem Thermometer; zuerst geht Phosphoroxychlorid (bei 110°), dann ein Gemenge desselben mit Benzoylchlorür und zuletzt reines Benzoylchlorür (bei 196°) über.

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die penetrant riecht und zu Thränen reizt; sie brennt mit leuchtender grün gesäumter Flamme, siedet bei 196° und ihre Dampfdichte ist 4,987. — In Wasser sinkt das Benzoylchlorür zu Boden, ohne sich zu lösen, beim Erwärmen damit und an feuchter Luft verwandelt es sich in Salzsäure und Benzoesäure,

Von Ammoniak wird es in Benzamid und benzoesaures Ammoniak übergeführt. Anilin bildet in gelinder Wärme Benzanilid.

Mit trocknem ameisensaurem Natron erhitzt entwickelt sich Kohlenoxyd, Benzoesäure sublimirt und der Geruch nach Ameisensäure tritt auf.

Benzamid und Benzoesäureanhydrid liefern in der Wärme Benzoesäure und Benzonitril (§. 719).

§. 843. Benzoyl-Acetylanhydrid $\mathrm{C_9 H_8 O_6} \left[\begin{matrix} \mathrm{C_7 H_5 O_2} \\ \mathrm{C_2 H_3 O_2} \end{matrix}\right\} \mathrm{O_2} \Big]$. Chloracetyl bringt man mit benzoesaurem Natron zusammen, wobei so viel Wärme frei wird, dass man nicht nöthig hat zu erhitzen; das ölige Product wird mit Wasser und kohlensaurem Natron gewaschen, in reinem Aether gelöst und dieser verdunstet.

Oeliges Liquidum, schwerer als Wasser, angenehm nach spanischem Wein riechend und nicht sauer reagirend. Bei 150° geräth es ins Sieden und zerlegt sich in Essigsäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid (§. 19).

Mit Wasser gekocht wird es langsam, von kaustischen und kohlensauren Alkalien schnell in Benzoesäure und Essigsäure zerlegt.

§. 844. Benzoyl-Valerylanhydrid $\mathrm{C_{12} H_{14} O_6} \left[\begin{matrix} \mathrm{C_7 H_5 O_2} \\ \mathrm{C_5 H_9 O_2} \end{matrix}\right\} \mathrm{O_2} \Big]$. Auf valeriansaures Kali lässt man Chlorbenzoyl einwirken. — Schweres, neutral reagirendes Oel, dem Valeriansäureanhydrid ähnlich riechend und scharfe, zu Thränen reizende Dämpfe gebend. Bei etwa 260° zerlegt es sich in Valeriansäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid. Die Alkalien zerlegen es in Benzoesäure und Valeriansäure.

§. 845. Benzoyl-Oenanthylanhydrid $\mathrm{C_{14} H_{18} O_6}$ $\left[\begin{matrix} \mathrm{C_7 H_5 O_2} \\ \mathrm{C_7 H_{13} O_2} \end{matrix}\right\} \mathrm{O_2} \Big]$. Es entsteht aus Chlorbenzoyl und oenanthylsaurem Kali und ist ein schweres, neutrales, dem Oenanthylsäureanhydrid ähnlich riechendes Oel, das von Ammoniak in benzoesaures Ammoniak und Oenanthylamid zerlegt zu werden scheint.

§. 846. Benzoyl-Pelargylanhydrid $\mathrm{C_{16} H_{22} O_6}$ $\left[\begin{matrix} \mathrm{C_7 H_5 O_2} \\ \mathrm{C_9 H_{17} O_2} \end{matrix}\right\} \mathrm{O_2} \Big]$. Chlorbenzoyl lässt man auf pelargonsauren Baryt einwirken. — Farbloses, schweres, dem Pelargonsäureanhydrid ähnliches Oel, das einige Grad unter 0° butterartig wird und in höherer Temperatur erst scharfe Dämpfe ausstösst, dann sich in Benzoesäureanhydrid, Pelargonsäureanhydrid und Zersetzungsproducte des letzteren zerlegt. Alkalien bilden Benzoesäure und Pelargonsäure.

§. 847. Benzoyl-Myristylanhydrid $\mathrm{C_{21} H_{32} O_6}$ $\left[\begin{matrix} \mathrm{C_7 H_5 O_2} \\ \mathrm{C_{14} H_{27} O_2} \end{matrix}\right\} \mathrm{O_2} \Big]$. Mit myristinsaurem Kali bringt man Chlorbenzoyl zusammen. Das Anhydrid krystallisirt in silberglänzenden, angenehm rie-

chenden Blättchen, die bei 38° schmelzen und sich nicht leicht in Aether lösen.

§. 848. Benzoyl-Angelicasäureanhydrid $€_{12} H_{12} O_6$ $\left[\begin{matrix} €_7 H_5 O_2 \\ €_5 H_7 O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \Big]$. Angelicasaures Kali und Chlorbenzoyl werden gelinde erwärmt. Neutrales Oel, schwerer als Wasser und wie Angelicasäureanhydrid riechend. In einer Mischung von Kochsalz und Schnee wird es dick, beim Erwärmen stösst es scharfe Dämpfe aus.

§. 849. Nitrobenzoesäureanhydrid $€_{14} H_8 (NO_4)_2 O_6$ $\left[\begin{matrix} €_7 H_4 (NO_4) O_2 \\ €_7 H_4 (NO_4) O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \Big]$. Nitrobenzoesaures Kali wird mit Phosphoroxychlorid auf 150° erwärmt und das Product mit kaltem Wasser gewaschen. — Weisse Masse, fast unlöslich in kochendem Alkohol und Aether und in Berührung mit Wasser rasch in Nitrobenzoesäure übergehend; das Nitrobenzoesäureanhydrid ist weniger schmelzbar als die Nitrobenzoesäure.

§. 850. Benzoyl-Nitrobenzoylanhydrid $€_{14} H_9 (NO_4) O_6$ $\left[\begin{matrix} €_7 H_5 O_2 \\ €_7 H_4 (NO_4) O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \Big]$. Es entsteht bei Einwirkung des Chlorbenzoyls auf nitrobenzoesaures Natron. — Aus der Lösung in wenig heissem Weingeist scheidet es sich beim Erkalten krystallinisch ab; es wird in der Wärme syrupartig.

§. 851. Benzoylsulfür $€_{14} H_{10} O_4 S_2$ $\left[\begin{matrix} €_7 H_5 O_2 \\ €_7 H_5 O_2 \end{matrix}\right\} S_2 \Big]$. Bei Destillation des Chlorbenzoyls mit gepulvertem Schwefelblei geht ein gelbliches, zu einer gelben, weichen, krystallinischen Masse erstarrendes Oel über. Es riecht unangenehm, wird von Alkohol und wie es scheint von kochendem Wasser nicht zersetzt und giebt mit kochender Kalilauge langsam benzoesaures Kali und Schwefelkalium.

Benzoylchlorür $€_7 H_5 O_2 €l$.

§. 852. Bei Einwirkung des Chlors auf Bittermandelöl (§. 791), des Phosphorchlorids auf Benzoesäure (§. 63) und des Phosphoroxychlorids auf benzoesaure Salze (§. 64) bildet sich diese Verbindung.

Aequivalente Mengen Phosphorchlorid und trockne Benzoesäure vermischt man in einer Retorte und erwärmt gelinde; sobald die heftige Reaction und Salzsäureentwickelung vorüber ist, unterwirft man sie der Destillation mit eingesenktem Thermometer; zuerst geht Phosphoroxychlorid (bei 110°), dann ein Gemenge desselben mit Benzoylchlorür und zuletzt reines Benzoylchlorür (bei 196°) über.

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die penetrant riecht und zu Thränen reizt; sie brennt mit leuchtender grün gesäumter Flamme, siedet bei 196° und ihre Dampfdichte ist 4,987. — In Wasser sinkt das Benzoylchlorür zu Boden, ohne sich zu lösen, beim Erwärmen damit und an feuchter Luft verwandelt es sich in Salzsäure und Benzoesäure,

und mit den Alkalien bildet es benzoesaure Salze und Chloralkalien. Kalium scheint nicht einzuwirken. Reiner Aether ist ohne Einwirkung darauf. Mit Schwefelkohlenstoff mischt es sich in allen Verhältnissen, ohne dass Zersetzung einzutreten scheint. Mit den Alkoholen zersetzt es sich in Salzsäure und einen Benzoesäureäther.

Mit gasförmigem Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak entstehen Salmiak und Benzamid. Anilin und andre organische Alkalien bilden damit Benzanilid und ähnliche Verbindungen.

Trägt man in kalt gehaltenes Benzoylchlorür in kleinen Portionen gepulvertes Aldehydammoniak, wäscht nach einiger Zeit mit Wasser und kohlensaurem Natron, so bleibt eine weisse, amorphe Masse, die in Wasser unlöslich ist und aus heissem Alkohol in feinen, concentrisch vereinigten Nadeln anschiesst. Beim Erhitzen mit Kali entwickeln diese Krystalle Ammoniak und im Rückstande bleibt Benzoesäure und ein Harz. Bleisuperoxyd für sich wirkt nicht ein, wird aber noch verdünnte Schwefelsäure zugefügt, so entwickelt sich Aldehyd und aus der heiss filtrirten Lösung fällt Benzamid.

Oxamid und Benzoylchlorür geben in der Wärme Salzsäure, Benzonitril, Blausäure, Kohlensäure und Wasser:

$$\underset{\text{Benzoylchlorür}}{C_7 H_5 O_2 Cl} + \underset{\text{Oxamid}}{C_2 H_4 N_2 O_4} = H Cl + \underset{\text{Benzonitril}}{C_7 H_5 N} + \underset{\text{Blausäure.}}{C H N} + C O_4 + 2 H O$$

Oxaminsäure-Aethyläther scheint mit dem Benzoylchlorür bei 160° Benzonitril, Benzoesäureäthyläther, Kohlensäure und Salzsäure zu geben.

Mit einigen Bromüren, Jodüren, Cyanüren und Sulfüren entstehen Benzoylbromür, -jodür, -cyanür und -sulfür.

Mit den Salzen vieler Säuren entstehen Anhydride.

Bei gelindem Erwärmen mit trocknem ameisensaurem Natron tritt heftige Reaction unter Bildung von Chlornatrium, Benzoesäure und Kohlenoxyd ein.

$$\underset{\text{Ameisensaures Natron.}}{C H Na O_4} + \underset{\text{Chlorbenzoyl}}{C_7 H_5 O_2 Cl} = Na Cl + \underset{\text{Benzoesäure.}}{C_7 H_6 O_4} + C O_2$$

Wasserstoffkupfer und Benzoylchlorür wirken heftig auf einander ein, wobei sich Bittermandelöl zu bilden scheint:

$$\underset{\text{Benzoylchlorür}}{C_7 H_5 O_2 Cl} + \underset{\text{Wasserstoffkupfer.}}{Cu_2 H} = \underset{\text{Bittermandelöl.}}{C_7 H_6 O_2} + Cu_2 Cl$$

Schwefel und Phosphor lösen sich in erwärmtem Benzoylchlorür und scheiden sich beim Erkalten krystallinisch ab.

Mit salicyliger Säure erwärmt entweicht Salzsäure und der Rückstand erstarrt zu kleinen Nadeln von Parasalicyl.

§. 853. Benzoychlorür-Bittermandelöl $C_{14} H_{12} Cl O_4$ [$C_7 H_5 O_2 Cl$, $C_7 H_6 O_2$]. Wird Chlor durch Bittermandelöl geleitet, so scheiden sich zuweilen beim Stehen des Productes farblose glänzende Blättchen ab, die in kaltem Alkohol sich wenig lösen, in trocknem Zustande fast geruchlos sind, aber mit

Wasser oder Alkohol benetzt, saure Dämpfe ausstossen und nach Bittermandelöl riechen; sie schmelzen leicht und zerlegen sich bei der Destillation in Bittermandelöl und Benzoylchlorür, mit heissem Wasser in Benzoesäure, Salzsäure und Bittermandelöl; concentrirte Schwefelsäure färbt sie gelb, entwickelt Salzsäure und Wasser scheidet aus dem Rückstande Bittermandelöl und Benzoesäure ab.

§. 854. Chlorbenzoylchlorür $C_7 H_4 Cl O_2, Cl$. Das bei Einwirkung des Phosphorchlorids auf Salicylsäure entstehende Product scheint diese Verbindung zu sein:

$$\underset{\text{Salicylsäure}}{C_7 H_6 O_6} + 2 P Cl_5 = \underset{\text{Chlorbenzoylchlorür.}}{C_7 H_4 Cl_2 O_2} + 2 H Cl + 2 P Cl_3 O_2$$

Es ist ein schwer rein zu erhaltendes, durchdringend riechendes Oel, das mit Wasser in Salzsäure und Chlorbenzoesäure übergeht.

Mit kohlensaurem Ammoniak behandelt entsteht Chlorbenzamid, $C_7 H_6 Cl N O_2$, welches aus weingeistiger Lösung oder aus Ammoniak in schönen Nadeln anschiesst.

§. 855. Nitrobenzoylchlorür $C_7 H_4 (N O_4) O_2, Cl$. Auf Nitrobittermandelöl lässt man Chlor oder auf Nitrobenzoesäure Phosphorchlorid einwirken. Gelbe, zwischen 265° und 268° siedende Flüssigkeit, welche sich nicht in Wasser löst, an feuchter Luft allmälig, mit heisser Kalilauge sogleich in Salzsäure und Nitrobenzoesäure übergeht; mit Ammoniak entsteht Nitrobenzamid, mit Anilin Nitrobenzanilid. Aether zersetzt das Nitrobenzoylchlorür nicht; die Alkohole entwickeln Salzsäure unter Bildung eines Nitrobenzoesäureäthers.

§. 856. Benzoylbromür $C_7 H_5 O_2, Br$. Brom und Bittermandelöl geben Bromwasserstoff und diese Verbindung. — Es ist eine bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssige, aus Blättern bestehende Masse, die leicht schmilzt, dem Benzoylchlorür ähnlich, aber schwächer riecht, von Wasser langsam in Bromwasserstoffsäure und Benzoesäure zersetzt wird und sich in Alkohol und Aether leicht ohne Veränderung zu erleiden löst.

§. 857. Benzoyljodür $C_7 H_5 O_2, J$. Chlorbenzoyl wird mit Jodkalium destillirt; es geht eine von Jod braun gefärbte Flüssigkeit über die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Im reinen Zustande ist das Benzoyljodür farblos, leicht schmelzbar und zersetzt sich etwas beim Erwärmen, es riecht dem Benzoylchlorür ähnlich. Mit metallischem Quecksilber bildet es Jodquecksilber und ein angenehm riechendes Oel (Benzoyl §. 790.)

§. 858. Benzoylcyanür ($C_7 H_5 O_2, Cy$). Bei der Destillation von Cyanquecksilber und Benzoylchlorür geht eine Flüssigkeit über, die krystallinisch erstarrt. Das Benzoylcyanür besitzt einen starken Geruch, reizt zu Thränen, schmilzt bei 31°, siedet bei 206° bis 208° und kann einige Zeit ohne merkliche Veränderung mit Wasser gekocht werden.

Benzamid $C_7H_7NO_2$.

§. 859. Ueber Benzoylchlorür leitet man anhaltend Ammoniakgas oder reibt es mit kohlensaurem Ammoniak zusammen, entfernt den gebildeten Salmiak durch Waschen mit kaltem Wasser und krystallisirt aus heissem Wasser oder aus Alkohol um. — Benzoesäureäther mit weingeistigem Ammoniak mehrere Monate stehen gelassen oder mit wässrigem Ammoniak über 100° erhitzt, giebt Weingeist und Benzamid. — Bei Einwirkung des Bleisuperoxyds auf Hippursäure wird Benzamid gebildet.

Aus heisser wässriger Lösung schiesst das Benzamid bei schnellem Erkalten in Blättchen, bei langsamem in feinen Nadeln an, die sich aber nach einiger Zeit in grosse Krystalle verwandeln; sehr grosse Krystalle scheiden sich aus einer Mischung des Benzoeäthers mit Ammoniak ab. Sie schmelzen bei 115°, und destilliren in höherer Temperatur unzersetzt; der Dampf riecht nach bittern Mandeln. In Alkohol, Aether und heissem Wasser sind sie leicht, in kaltem Wasser schwer löslich.

Beim Kochen mit Alkalien und starken Säuren tritt Umsetzung in Ammoniak und Benzoesäure ein.

Mit Benzoesäureanhydrid und Benzoylchlorür erhitzt treten Benzoesäure und Benzonitril auf. Letzteres entsteht auch, wenn man die Dämpfe des Benzamids durch ein rothglühendes Rohr leitet, oder dasselbe mit Phosphorsäureanhydrid, mit kaustischem Baryt oder Kalium erwärmt.

Das Benzamid wird beim Kochen mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure langsam angegriffen.

Es löst Quecksilberoxyd und in geringer Menge Kupferoxyd und Silberoxyd.

Salzsaures Benzamid $C_7H_7NO_2, HCl$. Eine Lösung des Benzamids in erwärmter concentrirter Salzsäure setzt beim Erkalten lange Nadeln ab, die beim Liegen an der Luft schon ihre Salzsäure verlieren.

Benzamidbromür $C_7H_7NO_2, Br_2$. Brom löst das Benzamid und in der Kälte scheiden sich Krystalle ab, die von Wasser langsam, von Ammoniak sogleich in Benzamid und Brom zerlegt werden.

Quecksilberbenzamid $C_7H_6HgNO_2 \left[N \begin{cases} C_7H_5O_2 \\ Hg \\ H \end{cases}\right]$. Man lässt Benzamidlösung mit Quecksilberoxyd stehen und löst die nach einiger Zeit sich ausscheidenden Krystalle in heissem Alkohol, welcher die Verbindung beim Erkalten in glänzenden Blättern absetzt. Chlorbenzoyl wirkt selbst in der Kälte heftig auf sie ein, wobei Sublimat, Benzoesäure und Benzonitril entstehen.

§. 860. Caprylbenzamid soll sich bei Einwirkung des Benzoylchlorürs auf Caprylamin (§. 466) bilden und aus ziemlich harten Prismen bestehen.

§. 861. Phenylbenzamid (Benzanilid) $C_{13}H_{11}NO_2$ $\left[N \begin{cases} C_7H_5O_2 \\ C_6H_5 \\ H \end{cases}\right]$. Benzoylchlorür erhitzt sich mit Anilin; man entfernt aus der nach dem Erkalten erstarrten Masse das salzsaure Anilin mit Wasser und

krystallisirt aus kochendem Alkohol um. Oder man erhitzt Anilin mit Benzoesäureanhydrid. — In Wasser unlösliche, glänzende Blättchen, die beim Schmelzen mit Kalihydrat Anilin entwickeln. Werden sie mit Benzoylchlorür erwärmt, so entweicht Salzsäure und es bildet sich

Phenyldibenzamid (Dibenzanilid) $C_{20}H_{15}NO_4$ $\left[N\left\{\begin{matrix}C_7H_5O_2\\C_7H_5O_2\\C_6H_5\end{matrix}\right.\right]$. Aus heisser alkoholischer Lösung setzt es sich beim Erkalten in feinen Nadeln ab.

Benznitranilid $C_{13}H_{10}N_2O_6$ $\left[N\left\{\begin{matrix}C_7H_5O_2\\C_6H_4(NO_4)\\H\end{matrix}\right.\right]$. Nitranilin löst sich in der Wärme in Chlorbenzoyl und beim Erkalten bleibt eine harte Masse, die aus kochendem Weingeist in glänzenden Schuppen anschiesst.

Benzchloranliid $C_{13}H_{10}ClNO_2$. — Chloranilin wird mit Chlorbenzoyl behandelt. — Durchsichtige kleine Tafeln.

§. 862. Benzoyl-Sulfophenylamid $C_{13}H_{11}NS_2O_6$ $\left[N\left\{\begin{matrix}C_7H_5O_2\\C_6H_5S_2O_4\\H\end{matrix}\right.\right]$. Benzoylchlorür erhitzt man mit einer äquivalenten Menge Sulfophenylamid so lange auf 150°, als sich noch Salzsäure entwickelt und krystallisirt die beim Erkalten hart werdende Masse aus Weingeist um.

Glänzende, sich durchkreuzende Nadeln, welche sauer reagiren, wenig in Wasser und kaltem Aether, leicht in kohlensauren Alkalien und Ammoniak löslich sind.

Die amoniakalische Lösung wird beim Abdampfen syrupartig, verliert dann Ammoniak und scheidet das unveränderte Amid ab; Säuren fällen dasselbe aus der Lösung als Oel, welches bald erhärtet. — Salpetersaures Silberoxyd bringt in der ammoniakalischen Lösung einen Niederschlag hervor: $C_{13}H_{10}AgNS_2O_6$ $\left[N\left\{\begin{matrix}C_7H_5O_2\\C_6H_5S_2O_4\\Ag\end{matrix}\right.\right]$, der aus der Lösung in heissem Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirt und von Benzoylchlorür übergeführt wird in

Dibenzoyl-Sulfophenylamid $C_{20}H_{15}NS_2O_8$ $\left[N\left\{\begin{matrix}C_7H_5O_2\\C_7H_5O_2\\C_6H_5S_2O_4\end{matrix}\right.\right]$. Die ätherische Lösung desselben setzt beim Verdunsten glänzende Rhomben oder Prismen ab, die bei ungefähr 120° schmelzen und klebrig werden und sich wenig in Ammoniak lösen.

Die Silberverbindung des Benzoyl-Sulfophenylamids wird schon in der Kälte vom Acetylchlorür angegriffen und

Benzoyl-Acetyl-Sulfophenylamid $C_{15}H_{13}NS_2O_8$ $\left[N\left\{\begin{matrix}C_7H_5O_2\\C_2H_3O_2\\C_6H_5S_2O_4\end{matrix}\right.\right]$ gebildet. Dieser krystallisirt aus ätherischer Lösung in kleinen glänzenden Krystallen. — Behandelt man die Silberverbindung in der Wärme mit Succinylchlorür, so entsteht

Dibenzoyl-Disulfophenyl-Succinamid $Є_{30} H_{24} N_2 S_4 O_{16}$ $\left[N_2 \begin{cases} (Є_7 H_5 O_2)_2 \\ (Є_6 H_5 S_2 O_4)_2 \\ Є_4 H_4 O_4 \end{cases} \right]$, welches sich aus Aether in kleinen Nadeln absetzt.

§. 863. Benznitranisid $Є_{14} H_{12} N_2 O_8 \left[N \begin{cases} Є_7 H_5 O_2 \\ Є_7 H_6 (N O_4) O_2 \\ H \end{cases} \right]$. Benzoylchlorür erwärmt man mit Nitranisidin (§. 703), wäscht das Product mit Salzsäure, alkalischem Wasser und reinem Wasser und krystallisirt aus kochendem Alkohol um. — Kleine, gelblich weisse Nadeln, nicht in kaltem und heissem Wasser, kaum in kaltem Weingeist und in Aether, leichter in kochendem Alkohol löslich; sie schmelzen beim Erwärmen und verflüchtigen sich dann; von erwärmter Schwefelsäure werden sie mit dunkelrothbrauner Farbe aufgenommen.

§. 864. Nitrobenzamid $Є_7 H_6 (N O_4) N O_2$. In geringer Menge bildet es sich beim anhaltenden Schmelzen des nitrobenzoesauren Ammoniaks, leichter erhält man es durch Erwärmen einer weingeistigen Lösung von Nitrobenzoesäureäther mit Ammoniak; wird durch Wasser in derselben kein Niederschlag mehr hervorgebracht, so verdunstet man und krystallisirt aus einer Mischung von Alkohol und Aether um.

Schöne Nadeln oder Tafeln, welche über 100° schmelzen, sich wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser und leicht in Alkohol und Aether lösen. — Schwefelammonium verwandelt das Nitrobenzamid in Benzaminamid.

§. 865. Nitrobenzanilid bildet sich wahrscheinlich bei Einwirkung des Nitrobenzoylchlorürs auf Anilin; das Product krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln.

§. 866. Benzaminamid (Phenylharnstoff) $Є_7 H_8 N_2 O_2 + 2 aq.$ Die heisse wässrige Lösung des Nitrobenzamids lässt man mit Schwefelammonium vermischt 24 Stunden stehen, verdunstet die vom ausgeschiedenen Schwefel abgegossene Flüssigkeit im Wasserbade und krystallisirt den Rückstand aus heissem Wasser um.

Schöne Krystalle, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und in alkoholischer oder ätherischer Lösung sich an der Luft rasch roth färbend; sie besitzen einen dem Salpeter ähnlichen Geschmack. Das Benzaminamid schmilzt bei 72°, verliert das Krystallwasser zwischen 100° und 120° und schmilzt dann erst wieder über 100°; bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich.

Beim Erhitzen mit Natronkalk entwickelt es erst Ammoniak, dann Anilin:

$$\underset{\text{Benzaminamid.}}{Є_7 H_8 N_2 O_2} + 2 K H O_2 = Є K_2 O_6 + \underset{\text{Anilin.}}{Є_6 H_7 N} + N H_3$$

Concentrirte Schwefelsäure entwickelt Kohlensäure und bildet Sulfanilsäure und schwefelsaures Ammoniak:

$$\underset{\text{Benzaminamid.}}{Є_7 H_8 N_2 O_2} + S_2 H_2 O_8 = Є O_4 + \underset{\text{Sulfanilsäure.}}{Є_6 H_7 N S_2 O_6} + N H_3$$

Das Benzaminamid verbindet sich mit den Säuren; die Salze reagiren sauer.

Salzsaures Benzaminamid $C_7H_8N_2O_2, HCl$. Kleine Nadeln; Platinchlorid zu der mit überschüssiger Salzsäure versetzten heissen Lösung gefügt scheidet beim Erkalten lange, gelbe Prismen ab: $C_7H_8N_2O_2, HCl, PtCl_2$.

Salpetersaures Benzaminamid $C_7H_8N_2O_2, NHO_6$. Schwerlösliche, warzenförmig vereinigte kleine Nadeln.

Oxalsaures Benzaminamid krystallisirt schwierig.

Aus der Lösung des Benzaminamids in Wasser fällt Sublimat ein krystallinisches Pulver, aus der kochenden Lösung salpetersaures Silberoxyd zusammengehäufte Nadeln $C_7H_8N_2O_2, NAgO_6$.

§. 867. Sulfobenzamid $C_7H_7NS_2 \left[N \begin{cases} C_7H_5S_2 \\ H \\ H \end{cases} \right]$. Durch die weingeistige, schwach ammoniakalische Lösung des Benzonitrils wird anhaltend Schwefelwasserstoff geleitet, die gelbe Flüssigkeit auf $1/4$ Vol. abgedampft und mit Wasser vermischt; es scheiden sich gelbe Flocken ab, die man aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Lange, gelbe Nadeln, mit Kalium behandelt Cyankalium und Schwefelkalium, mit Quecksilberoxyd Wasser, Schwefelquecksilber und Benzonitril gebend.

Hippursäure $C_9H_9NO_6$.

§. 868. Sie findet sich vorzüglich im Harn der Pflanzenfresser, in geringerer Menge in dem der Menschen, doch nimmt die Menge in letzterem nach dem Genuss gewisser Stoffe, wie Benzoesäure, Zimmtsäure, Bittermandelöl u. s. w. bedeutend zu. — Künstlich hat man sie durch Einwirkung des Chlorbenzoyls auf die Zinkverbindung des Glycocolls (§. 154) bei 120° dargestellt.

$$\underset{\text{Benzoylchlorür}}{C_7H_5O_2Cl} + \underset{\text{Zinkverbindung}}{C_2H_4ZnNO_4} = ZnCl + \underset{\text{Hippursäure.}}{C_9H_9NO_6}$$

Kuh- oder Pferdeharn vermischt man mit Salzsäure bis zur stark sauern Reaction und lässt 24 Stunden stehen, worauf die Hippursäure sich in wenig gefärbten Krystallen abgeschieden hat. — Bei Abdampfen des Harns für sich oder mit Kalkzusatz und nachherigem Fällen mit Salzsäure erhält man keine grössere Ausbeute, aber weit mehr gefärbte Krystalle. Am leichtesten reinigt man sie durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle. — Sehr oft enthält der Harn der Kühe und Pferde keine Hippursäure, sondern nur Benzoesäure; in altem Harn kann jene in diese durch Fäulniss verwandelt sein, aber auch ganz frischer noch warmer Kuhharn tritt beim Schütteln mit Aether an diesen Benzoesäure ab. (Im Kuhharn ist immer Harnsäure enthalten.)

Lange, wasserhelle Säulen, in 600 Thl. kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether löslich; die Lösungen reagiren sauer; in gelinder Wärme schmilzt sie und kocht bei

etwa 240°, dabei sich zersetzend in Benzoesäure, Benzonitril, Blausäure und einen harzartigen Körper.

Beim Kochen mit starken Säuren oder Alkalien wird die Hippursäure in Benzoesäure und Glycocoll zerlegt. (§. 154.)

Concentrirte Schwefelsäure löst sie und beim Erwärmen schwärzt sich die Masse und entwickelt Benzoesäure und schweflige Säure.

Ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure verwandelt sie in Nitrohippursäure.

Salpetrige Säure durch die Lösung der Hippursäure in kalte Salpetersäure geleitet verwandelt sie in Benzoglycolsäure:

$$\underset{\text{Hippursäure}}{2\,C_9H_9NO_6} + 2\,NO_3 = \underset{\text{Benzoglycolsäure.}}{2\,C_9H_8O_8} + 4\,N + 2\,HO$$

Chlor in die Lösung der Hippursäure in überschüssigem Kali geleitet bildet ebenfalls Benzoglycolsäure.

Bei vorsichtiger Destillation mit kaustischem Baryt entwickelt sich kein Ammoniak, aber eine nach Benzin riechende Flüssigkeit, die sich mit Salzsäure in Nadeln verwandelt und bei der Rectification Benzin liefert.

Beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich Kohlensäure und in der Lösung bleiben Benzoesäure und Ammoniak.

Mit Wasser und Bleisuperoxyd gekocht entstehen Kohlensäure, Benzamid und Wasser:

$$\underset{\text{Hippursäure}}{C_9H_9NO_6} + 6\,O = \underset{\text{Benzamid.}}{C_7H_7NO_2} + CO_4 + 2\,HO$$

Lässt man auf Hippursäure Bleisuperoxyd und überschüssige Salpetersäure oder Schwefelsäure einwirken, so entsteht ein andrer Körper, das Hipparaffin (§. 870).

Fermente versetzen die Hippursäure bei Gegenwart von Alkalien in Benzoesäure und Leimzucker.

Die Hippursäure ist einbasisch; aus den Lösungen ihrer Salze wird sie durch stärkere Säuren sogleich als Krystallpulver abgeschieden, ohne dass vorher milchige Färbung eintritt. — Beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk liefern die Salze Benzin und Ammoniak.

Hippursaures Ammoniak. Aus der Lösung der Hippursäure in überschüssigem Ammoniak krystallisirt nur das saure Salz, $C_9H_8(NH_4)NO_6, C_9H_9NO_6 + 2$ aq., in quadratischen Säulen.

Hippursaures Kali. Neutrales $C_9H_8KNO_6 + 2$ aq. Aus kleinen Prismen bestehende Kruste. Saures $C_9H_8KNO_6, C_9H_9NO_6 + 2$ aq. Krystallisirt schon aus der mässig concentrirten Lösung in breiten Blättern.

Hippursaures Natron $C_9H_8NaNO_6$ (+ ½ aq.?). In Wasser und kochendem Alkohol leicht, in Aether und kaltem Alkohol kaum lösliche Krystallmasse.

Hippursaurer Baryt $C_9H_8BaNO_6$ (+ ½ aq.?). Aus mikroscopischen Säulen bestehende Krystallkruste. Beim Verdunsten einer Lösung, welche

gleiche Aeq. benzoesauren und hippursauren Baryt enthält, bilden sich zuletzt Warzen von der Zusammensetzung $C_9 H_8 Ba N O_6$, $C_7 H_5 Ba O_4 + 5$ aq.

Hippursaurer Strontian $C_9 H_8 Sr N O_6 + 5$ aq. Aus heisser wässriger oder weingeistiger Lösung beim Erkalten in grossen Blättern sich abscheidend.

Hippursaurer Kalk $C_9 H_8 Ca N O_6 + 3$ aq. In 18 Thl. kaltem und in 6 Thl. heissem Wasser lösliche Säulen oder Blättchen.

Hippursaure Magnesia $C_9 H_8 Mg N O_6 + 5$ aq. Warzen.

Hippursaures Nickeloxyd $C_9 H_8 Ni N O_6 + 5$ aq. Grüne, krystallinische Krusten, wenig in kaltem, mehr in kochendem Wasser und kochendem Alkohol löslich.

Hippursaures Kobaltoxyd $C_9 H_8 Co N O_6 + 5$ aq. Rothe Nadeln oder Warzen.

Hippursaures Eisenoxyd. Die Lösungen der hippursauren Alkalien fällen aus Eisenchlorid einen isabellfarbenen Niederschlag, der aus heissem Weingeist sich theils amorph, theils in rothen Nadeln abscheidet; in Wasser ist er unlöslich.

Hippursaures Kupferoxyd $C_9 H_8 Cu N O_6 + 3$ aq. Aus heissem Weingeist scheidet es sich in blauen Prismen ab, die bei 100° das Krystallwasser verlieren und grün werden.

Hippursaures Bleioxyd $C_9 H_8 Pb N O_6$. Weisser käsiger Niederschlag, wenig löslich in heissem Wasser und daraus in Nadeln mit 2 Aeq. aq. anschiessend; in der Mutterlauge verwandeln sich dieselben bald in Blättchen mit 3 Aeq. aq.

Hippursaures Silberoxyd $C_9 H_8 Ag N O_6 +$ aq. Weisser Niederschlag, aus heisser wässriger Lösung beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln anschiessend.

§. 869. Hippursäure-Aethyläther $C_{11} H_{13} N O_6$. Eine weingeistige Lösung der Hippursäure scheidet bei langem Stehen an einem warmen Orte erst blumenkohlartige Krystalle der Hippursäure, dann Krystalle des Hippursäureäthers ab. — Man erhitzt mehrere Stunden eine weingeistige Lösung der Hippursäure unter fortwährendem Durchleiten von Salzsäuregas; Wasser fällt aus der ölig gewordenen Flüssigkeit den Aether als bald krystallinisch erstarrendes Oel.

Lange, seidenglänzende Nadeln, ohne Geruch und dem Terpenthinöl ähnlich schmeckend, wenig in Wasser, in Alkohol in allen Verhältnissen löslich. — Der Hippursäureäther schmilzt bei 44° und ist nicht ohne Zersetzung destillirbar, dabei den Geruch nach bittern Mandeln verbreitend.

Von Kali und Ammoniak wird er in Hippursäure und Alkohol zerlegt, gasförmiges Ammoniak scheint selbst in der Wärme nicht einzuwirken; kochende Salpetersäure bildet mit ihm Benzoesäure.

Chlor verwandelt ihn in der Wärme in ein weisses, aus Alkohol und Aether in büschelförmigen Krystallen anschiessendes Product, das nach Chlorbenzoyl riecht und mit heisser Kalilauge Chlorkalium und ein andres Salz bildet; Säuren scheiden aus diesem letzteren eine der Benzoesäure und Hippursäure nicht gleichende Säure ab.

§. 870. Hipparaffin $C_8 H_7 N O_2$ (?). Hippursäure wird mit Wasser, Schwefelsäure und Bleisuperoxyd im Ueberschuss erwärmt, die steif gewordene Masse mit heissem Wasser ausgewaschen und das darin unlösliche mit heissem Weingeist behandelt; aus dieser Lösung scheidet sich das Hipparaffin

beim Erkalten in seidenglänzenden, verfilzten Nadeln ab, die bei 200° schmelzen und in stärkerer Hitze theils unverändert destilliren. In Aether, und kochendem Weingeist ist es leicht löslich. — Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es unzersetzt, Wasser fällt es wieder; mit Kalihydrat geschmolzen, entwickelt es Ammoniak, mit Natronkalk geglüht, Benzin und Ammoniak.

§. 871. Nitrohippursäure $H_9 H_8 (NO_4) NO_6$. Nitrobenzoesäure verwandelt sich im thierischen Organismus in Nitrohippursäure. Eine Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure erzeugt dieselbe Säure aus Hippursäure. — Man löst 1 Thl. Hippursäure in 4 Thl. rauchender Salpetersäure und fügt nach und nach ein gleiches Vol. Schwefelsäure hinzu; nach 2 Stunden vermischt man vorsichtig mit Wasser, verwandelt die nach 12 Stunden ausgeschiedenen Krystalle in das Kalksalz, woraus mit Salzsäure die Nitrohippursäure wieder gefällt und aus Weingeist umkrystallisirt wird. Die in der sauren Flüssigkeit noch gelöste Nitrohippursäure kann man durch Zusatz von Soda fällen.

Farblose Nadeln, in 271 Thl. Wasser von 23°, leicht in heissem Wasser löslich und daraus sich in Oeltropfen abscheidend; auch von Alkohol und Aether werden sie leicht gelöst. Die Nitrohippursäure schmilzt bei etwa 150°, entwickelt in stärkerer Hitze Dämpfe von Nitrobenzoesäure und verbreitet bei raschem Erhitzen einen aromatischen, dem Zimmtöl ähnlichen Geruch.

Bei gelindem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird Nitrobenzoesäure gebildet, die durch Wasser aus der Säure gefällt wird.

Concentrirte Salzsäure zerlegt sie beim Kochen in Glycocoll und Nitrobenzoesäure.

Mit starker Kalilauge erhitzt, wird erst Ammoniak, später Wasserstoff entwickelt und die Masse färbt sich roth; bei der Destillation mit überschüssigem Kalk treten Ammoniak und ein nach Zimmt riechendes Oel auf.

Durch Stickoxyd wird die Nitrohippursäure in salpetersaurer Lösung zersetzt und eine eigenthümliche Säure gebildet (Nitrobenzoglycolsäure?).

Schwefelwasserstoff färbt die Lösung in überschüssigem Ammoniak roth und Säuren scheiden Schwefel aus.

Die nitrohippursauren Salze sind im Allgemeinen krystallinisch und in Wasser und Alkohol löslich.

Nitrohippursaures Ammoniak verliert beim Abdampfen seiner Lösung Ammoniak und es bleibt ein krystallinischer Rückstand.

Nitrohippursaures Kali schiesst aus kochendem Weingeist in deutlichen Krystallen an.

Nitrohippursaures Natron. Aus wässriger Lösung in krystallinischen Krusten, aus heissem Weingeist in schönen Nadeln anschiessend.

Nitrohippursaurer Baryt. Nadeln.

Nitrohippursaurer Kalk $C_9 H_7 Ca (NO_4) NO_6 + 3$ aq. In heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser und in Alkohol wenig lösliche Nadeln.

Nitrohippursaure Magnesia. Kleine, in Weingeist leicht lösliche Krystalle.

Nitrohippursaures Zinkoxyd $C_9 H_7 Zn (NO_4) NO_6 + 6$ aq. In kaltem Wasser und Weingeist wenig, in den heissen Flüssigkeiten leichter lösliche Nadeln.

Nitrohippursaures Eisenoxyd ist ein gelber, flockiger Niederschlag, der sich in heissem Wasser löst.

Nitrohippursaures Kupferoxyd $C_9H_7Cu(NO_4)NO_6 + 5\,aq$. Nitrohippursaures Kali und Kupfervitriol geben in concentrirten Lösungen vermischt einen blauen Niederschlag, in verdünnten Lösungen nach einiger Zeit einen Krystallbrei; aus heissem Weingeist schiesst das Salz in blauen, feinen Nadeln an.

Nitrohippursaures Bleioxyd $C_9H_7Pb(NO_4)NO_6 + 5\,aq$. Krystallinischer Niederschlag.

Nitrohippursaures Silberoxyd $C_9H_7Ag(NO_4)NO_6$. Aus concentrirten Lösungen erst käsig sich abscheidender Niederschlag, der bald krystallinisch wird; aus verdünnteren Lösungen scheidet er sich sogleich krystallinisch ab; in heissem Wasser ist er leicht, in kaltem Wasser und in Alkohol ziemlich löslich.

§. 872. Benzoglycolsäure $C_9H_8O_8$. Gepulverte Hippursäure wird mit Salpetersäure zu einem Brei angerieben und Stickoxyd hindurch geleitet; Stickstoff entweicht in kleinen Blasen, die Hippursäure verschwindet allmälig und später scheidet sich Benzoglycolsäure aus, von welcher durch Zusatz von Wasser noch mehr gefällt wird; man verwandelt die Säure in das Kalksalz und fällt aus dessen Lösung mit Salzsäure die Benzoglycolsäure. Um aus der salpetersauren Flüssigkeit die noch gelöste Benzoglycolsäure zu gewinnen, neutralisirt man mit Kali, entfernt den meisten Salpeter durch Krystallisation, fällt aus der Mutterlauge die Benzoglycolsäure, (verunreinigt durch Benzoesäure) mit Salpetersäure, sättigt die Hälfte des Niederschlags mit Kalk, fügt die andere Hälfte hinzu, verdunstet zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Aether, welcher freie Benzoesäure löst und benzoglycolsauren Kalk ungelöst lässt. — Durch die kalische Lösung der Hippursäure leitet man so lange Chlor, als sich noch Stickgas entwickelt, und verdunstet die mit Salzsäure schwach übersättigte Flüssigkeit in gelinder Wärme; bei gewisser Concentration erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallen der Benzoglycolsäure.

Diese Säure krystallisirt in Säulen oder dünnen Tafeln, die bei 100° sich langsam zu verändern scheinen, in höherer Temperatur schmelzen und unter Zersetzung sich verflüchtigen; von kaltem Wasser wird sie wenig, von Alkohol und Aether und von heissem Wasser leicht gelöst; kocht man sie mit weniger Wasser, als zur Lösung nöthig ist, so schmilzt sie zu Oeltropfen. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser und sogleich von heissen Säuren wird sie zerlegt in Benzoesäure und Glycolsäure (§. 155).

Die Salze sind meistens in Wasser, viele auch in Alkohol löslich; aus ihren Laugen fällen Säuren die Benzoglycolsäure krystallinisch; mit Wasser können sie ohne Zersetzung gekocht werden.

Benzoglycolsaures Ammoniak. Verliert beim Abdampfen der Lösung Ammoniak.

Benzoglycolsaures Kali. Beim Verdunsten der Lösung blumenkohlartig, aus der heiss gesättigten Lösung in Tafeln anschiessend.

Benzoglycolsaures Natron $C_9H_7NaO_8 + 6\,aq$. Grosse rhombische Tafeln.

Benzoglycolsaurer Baryt $C_9H_7BaO_8 + 2\,aq$. Feine, seidenglänzende Nadeln.

Benzoglycolsaurer Kalk $C_9H_7CaO_8 + aq$. Feine, concentrisch vereinigte Nadeln, in 43 Thl. Wasser von 11° und in 7,5 Thl. kochendem Wasser löslich.

Bencoglycolsaure Magnesia. Lange, feine Nadeln.

Benzoglycolsaures Eisenoxyd $C_9H_7\,feO_8, feO$. Fleischfarbener Niederschlag.

beim Erkalten in seidenglänzenden, verfilzten Nadeln ab, die bei 200° schmelzen und in stärkerer Hitze theils unverändert destilliren. In Aether, und kochendem Weingeist ist es leicht löslich. — Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es unzersetzt, Wasser fällt es wieder; mit Kalihydrat geschmolzen, entwickelt es Ammoniak, mit Natronkalk geglüht, Benzin und Ammoniak.

§. 871. Nitrohippursäure $\mathrm{C}_9 \mathrm{H}_8 (\mathrm{NO}_4) \mathrm{NO}_6$. Nitrobenzoesäure verwandelt sich im thierischen Organismus in Nitrohippursäure. Eine Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure erzeugt dieselbe Säure aus Hippursäure. — Man löst 1 Thl. Hippursäure in 4 Thl. rauchender Salpetersäure und fügt nach und nach ein gleiches Vol. Schwefelsäure hinzu; nach 2 Stunden vermischt man vorsichtig mit Wasser, verwandelt die nach 12 Stunden ausgeschiedenen Krystalle in das Kalksalz, woraus mit Salzsäure die Nitrohippursäure wieder gefällt und aus Weingeist umkrystallisirt wird. Die in der sauren Flüssigkeit noch gelöste Nitrohippursäure kann man durch Zusatz von Soda fällen.

Farblose Nadeln, in 271 Thl. Wasser von 23°, leicht in heissem Wasser löslich und daraus sich in Oeltropfen abscheidend; auch von Alkohol und Aether werden sie leicht gelöst. Die Nitrohippursäure schmilzt bei etwa 150°, entwickelt in stärkerer Hitze Dämpfe von Nitrobenzoesäure und verbreitet bei raschem Erhitzen einen aromatischen, dem Zimmtöl ähnlichen Geruch.

Bei gelindem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird Nitrobenzoesäure gebildet, die durch Wasser aus der Säure gefällt wird.

Concentrirte Salzsäure zerlegt sie beim Kochen in Glycocoll und Nitrobenzoesäure.

Mit starker Kalilauge erhitzt, wird erst Ammoniak, später Wasserstoff entwickelt und die Masse färbt sich roth; bei der Destillation mit überschüssigem Kalk treten Ammoniak und ein nach Zimmt riechendes Oel auf.

Durch Stickoxyd wird die Nitrohippursäure in salpetersaurer Lösung zersetzt und eine eigenthümliche Säure gebildet (Nitrobenzoglycolsäure?).

Schwefelwasserstoff färbt die Lösung in überschüssigem Ammoniak roth und Säuren scheiden Schwefel aus.

Die nitrohippursauren Salze sind im Allgemeinen krystallinisch und in Wasser und Alkohol löslich.

Nitrohippursaures Ammoniak verliert beim Abdampfen seiner Lösung Ammoniak und es bleibt ein krystallinischer Rückstand.

Nitrohippursaures Kali schiesst aus kochendem Weingeist in deutlichen Krystallen an.

Nitrohippursaures Natron. Aus wässriger Lösung in krystallinischen Krusten, aus heissem Weingeist in schönen Nadeln anschiessend.

Nitrohippursaurer Baryt. Nadeln.

Nitrohippursaurer Kalk $\mathrm{C}_9 \mathrm{H}_7 \mathrm{Ca} (\mathrm{NO}_4) \mathrm{NO}_6 + 3$ aq. In heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser und in Alkohol wenig lösliche Nadeln.

Nitrohippursaure Magnesia. Kleine, in Weingeist leicht lösliche Krystalle.

Nitrohippursaures Zinkoxyd $\mathrm{C}_9 \mathrm{H}_7 \mathrm{Zn} (\mathrm{NO}_4) \mathrm{NO}_6 + 6$ aq. In kaltem Wasser und Weingeist wenig, in den heissen Flüssigkeiten leichter lösliche Nadeln.

Nitrohippursaures Eisenoxyd ist ein gelber, flockiger Niederschlag, der sich in heissem Wasser löst.

Nitrohippursaures Kupferoxyd $C_9H_7Cu(NO_4)NO_6 + 5\,aq$. Nitrohippursaures Kali und Kupfervitriol geben in concentrirten Lösungen vermischt einen blauen Niederschlag, in verdünnten Lösungen nach einiger Zeit einen Krystallbrei; aus heissem Weingeist schiesst das Salz in blauen, feinen Nadeln an.

Nitrohippursaures Bleioxyd $C_9H_7Pb(NO_4)NO_6 + 5\,aq$. Krystallinischer Niederschlag.

Nitrohippursaures Silberoxyd $C_9H_7Ag(NO_4)NO_6$. Aus concentrirten Lösungen erst käsig sich abscheidender Niederschlag, der bald krystallinisch wird; aus verdünnteren Lösungen scheidet er sich sogleich krystallinisch ab; in heissem Wasser ist er leicht, in kaltem Wasser und in Alkohol ziemlich löslich.

§. 872. Benzoglycolsäure $C_9H_8O_8$. Gepulverte Hippursäure wird mit Salpetersäure zu einem Brei angerieben und Stickoxyd hindurch geleitet; Stickstoff entweicht in kleinen Blasen, die Hippursäure verschwindet allmälig und später scheidet sich Benzoglycolsäure aus, von welcher durch Zusatz von Wasser noch mehr gefällt wird; man verwandelt die Säure in das Kalksalz und fällt aus dessen Lösung mit Salzsäure die Benzoglycolsäure. Um aus der salpetersauren Flüssigkeit die noch gelöste Benzoglycolsäure zu gewinnen, neutralisirt man mit Kali, entfernt den meisten Salpeter durch Krystallisation, fällt aus der Mutterlauge die Benzoglycolsäure, (verunreinigt durch Benzoesäure) mit Salpetersäure, sättigt die Hälfte des Niederschlags mit Kalk, fügt die andere Hälfte hinzu, verdunstet zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Aether, welcher freie Benzoesäure löst und benzoglycolsauren Kalk ungelöst lässt. — Durch die kalische Lösung der Hippursäure leitet man so lange Chlor, als sich noch Stickgas entwickelt, und verdunstet die mit Salzsäure schwach übersättigte Flüssigkeit in gelinder Wärme; bei gewisser Concentration erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallen der Benzoglycolsäure.

Diese Säure krystallisirt in Säulen oder dünnen Tafeln, die bei 100° sich langsam zu verändern scheinen, in höherer Temperatur schmelzen und unter Zersetzung sich verflüchtigen; von kaltem Wasser wird sie wenig, von Alkohol und Aether und von heissem Wasser leicht gelöst; kocht man sie mit weniger Wasser, als zur Lösung nöthig ist, so schmilzt sie zu Oeltropfen. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser und sogleich von heissen Säuren wird sie zerlegt in Benzoesäure und Glycolsäure (§. 155).

Die Salze sind meistens in Wasser, viele auch in Alkohol löslich; aus ihren Laugen fällen Säuren die Benzoglycolsäure krystallinisch; mit Wasser können sie ohne Zersetzung gekocht werden.

Benzoglycolsaures Ammoniak. Verliert beim Abdampfen der Lösung Ammoniak.

Benzoglycolsaures Kali. Beim Verdunsten der Lösung blumenkohlartig, aus der heiss gesättigten Lösung in Tafeln anschiessend.

Benzoglycolsaures Natron $C_9H_7NaO_8 + 6\,aq$. Grosse rhombische Tafeln.

Benzoglycolsaurer Baryt $C_9H_7BaO_8 + 2\,aq$. Feine, seidenglänzende Nadeln.

Benzoglycolsaurer Kalk $C_9H_7CaO_8 + aq$. Feine, concentrisch vereinigte Nadeln, in 43 Thl. Wasser von 11° und in 7,5 Thl. kochendem Wasser löslich.

Bencoglycolsaure Magnesia. Lange, feine Nadeln.

Benzoglycolsaures Eisenoxyd $C_9H_7feO_8, feO$. Fleischfarbener Niederschlag.

Benzoglycolsaures Zinkoxyd $C_9 H_7 Zn O_8 + 4 aq.$ Lange, sternförmig vereinigte Nadeln.

Benzoglycolsaures Kupferoxyd. Blaue Tafeln, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser mehr löslich.

Benzoglycolsaures Bleioxyd. Kalte Lösungen des Kalksalzes und Bleizuckers setzen beim Vermischen einen käsigen Niederschlag ab, der beim Kochen mit Wasser schmilzt, sich dann löst und beim Erkalten erst eine amorphe Verbindung, dann halbkugelförmig vereinigte Krystalle absetzt: $2\, C_9 H_7 Pb O_8, Pb O + 3 aq.$; diese schmelzen schon bei 100°. Aus der Mutterlauge setzen sich allmälig Nadeln des neutralen Salzes $C_9 H_7 Pb O_8$ ab. — Aus den heiss vermischten Lösungen des Bleizuckers und benzoglycolsauren Kalkes fällt ein amorpher, aus mehreren basischen Salzen bestehender Niederschlag. — Basisch essigsaures Bleioxyd bringt in dem Kalksalz einen flockigen Niederschlag hervor, welchem kaltes Wasser eine in kleinen Nadeln krystallisirende basische Verbindung, $C_9 H_7 Pb O_8, 5 Pb O + 2 aq.$, entzieht.

Benzoglycolsaures Silberoxyd $C_9 H_7 Ag O_8$. Niederschlag, der aus heissem Wasser in mikroscopischen Krystallen sich abscheidet.

Benzoglycolsäure-Aethyläther scheint sich bei langem Stehen einer weingeistigen Lösung der Säure in geringer Menge zu bilden. — Leitet man durch die weingeistige Lösung des benzoglycolsauren Kalks Salzsäuregas, so bildet sich fast nur Benzoesäureäther.

§. 873. Benzoemilchsäure $C_{10} H_{10} O_8$. Man erhitzt 10 Thl. Milchsäure und 14 Thl. Benzoesäure einige Stunden auf 200°, kocht den schwach braun gefärbten Rückstand mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge von kohlensaurem Natron, welches sich mit der stärkeren Benzoemilchsäure vereinigt und Benzoesäure ungelöst lässt; die mit Salzsäure wieder abgeschiedene Benzoemilchsäure wird aus Wasser oder Aetherweingeist umkrystallisirt.

Tafelförmige und speerförmige Krystalle, die bei 112° schmelzen, bei 120° noch nicht sublimiren, beim stärkern Erhitzen ein Sublimat der, wie es scheint, unveränderten Säure geben; in Alkohol und Aether ist sie leicht, in 400 Thl. kaltem und viel weniger kochendem Wasser löslich; beim Kochen mit weniger Wasser, als zur Lösung nöthig ist, schmilzt der ungelöste Theil.

Bei anhaltendem Kochen mit Wasser, namentlich mit Säure haltendem Wasser, zerfällt die Benzoemilchsäure unter Wasseraufnahme in Benzoesäure und Milchsäure.

Die Salze der Benzoemilchsäure haben grosse Aehnlichkeit mit denen der Benzoesäure. Essigsaures Bleioxyd fällt nicht die neutralen Salze der Benzoemilchsäure und auf Zusatz von Ammoniak entsteht erst nach einiger Zeit ein Niederschlag.

Das Natronsalz bildet glänzende Nadeln.

Das Barytsalz $C_{10} H_9 Ba O_8 + 6 aq.$ schiesst in dünnen, sechsseitigen Blättchen an.

Das Silbersalz $C_{10} H_9 Ag O_8$. Flockiger Niederschlag, aus heissem Wasser in feinen Nadeln krystallisirend.

Die benzoemilchsauren Alkalien fällen die Eisenoxydlösungen vollständig.

Toluenylgruppe.

§. 874. Die Verbindungen dieser Gruppe enthalten das Radical Toluenyl $C_7 H_7$. Die wichtigsten derselben sind:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\};$ Typus	$\left.\begin{matrix}C_7 H_7\\H\end{matrix}\right\}.$ Toluenylwasserstoff (Toluol)		
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2;$ Typus	$\left.\begin{matrix}C_7 H_7\\H\end{matrix}\right\}O_2;$ Toluenylalkohol (Benzalkohol)	$\left.\begin{matrix}C_7 H_7\\C_7 H_7\end{matrix}\right\}O_2;$ Toluenyläther (Benzäther)	$\left[\left.\begin{matrix}C_7 H_7 S_2 O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2\right].$ Sulfotoluenylsäure
$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\};$ Typus	$\left.\begin{matrix}C_7 H_7\\Cl\end{matrix}\right\};$ Chlortoluenyl	$\left.\begin{matrix}C_7 H_7\\Cy\end{matrix}\right\}.$ Cyantoluenyl	
$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.;$ Typus	$N\left\{\begin{matrix}C_7 H_7\\H\\H\end{matrix}\right..$ Toluidin.		

Toluenylwasserstoff, Toluol. $C_7 H_8$.

§. 875. Dieser Kohlenwasserstoff findet sich unter den Producten der trockenen Destillation des Holzes, Harzes (zur Leuchtgasbereitung) und der Steinkohlen, des Drachenbluts und Tolubalsams, bildet sich bei Destillation der Toluylsäure mit überschüssigem Kalk und bei Einwirkung des Kali's auf den Benzalkohol (§. 881).

Tolubalsam liefert bei trockener Destillation ein öliges Gemenge von Toluol und Benzoesäure-Aethyläther, welche man durch fractionirte Destillation trennt.

Steinkohlentheeröl wird durch Behandeln mit Säuren und Alkalien gereinigt (vergl. §. 675) und durch fractionirte Destillation der Theil abgeschieden, welcher zwischen 110° und 115° siedet.

Farbloses, stark lichtbrechendes Oel, das dem Benzin ähnlich riecht, ein spec. Gew. von 0,87° besitzt, sich nicht im Wasser, wenig in Alkohol, mehr in Aether löst. Es wird bei — 20° noch nicht fest, scheint bei 109° zu sieden (die Angaben schwanken zwischen 103,°7 und 114°)

und die Dampfdichte ist 3,260. Von rauchender Schwefelsäure wird es unter Bildung von Sulfotoluenylsäure gelöst.

Rauchende Salpetersäure verwandelt es in der Kälte in Nitrotoluol, bei anhaltendem Kochen oder bei Behandlung mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure entsteht Binitrotoluol.

§. 876. Beim Einleiten des Chlors im zerstreuten Lichte in Toluol entweicht Salzsäure und es bilden sich Krystalle von der Zusammensetzung $C_7H_8Cl, 6\,Cl$, welche bei Destillation im Chlorgase in andere Krystalle $C_7H_2Cl_6$ übergehen; die von denselben abgegossene Flüssigkeit liefert beim Erhitzen im Chlorgasstrome eine Flüssigkeit $C_7H_5Cl_3, 4\,Cl$.

Wird das Chlorgas bei etwas stärkerem Lichte durch Toluol geleitet, so lange noch Salzsäure entweicht, so entsteht ein leichtflüssiges Liquidum $C_7H_6Cl_2, 2\,Cl$.

Leitet man über Toluol während der Destillation Chlorgas, so entstehen andere Producte, unter welchen das erste eine leicht bewegliche, farblose und bei 170° siedende Flüssigkeit ist. Diese ist das Chlortoluenyl C_7H_7Cl, welches man auch durch Einleiten von Salzsäuregas in Benzalkohol (§. 881) erhält; mit weingeistigem Kali zerlegt es sich in Chlorkalium und Benzalkohol; mit weingeistigem Ammoniak im Wasserbade erwärmt entstehen Salmiak und wie es scheint Toluidin; mit Cyankalium entsteht daraus das Cyantoluenyl C_7H_7Cy, und dieses zerlegt sich mit Kali in Ammoniak und Toluylsäure.

§. 877. Nitrotoluol $C_7H_7(NO_4)$. In kalt gehaltene rauchende Salpetersäure tropft man so lange Toluol, als es sich noch löst und scheidet durch Zusatz von Wasser das Nitrotoluol ab.

Nach bittern Mandeln riechendes Liquidum, von 1,18 spec. Gew. bei 16°,5; es siedet bei 225° und die Dampfdichte ist 4,95.

Kali greift es heftig an, löst es mit rother Farbe und Salzsäure fällt aus der Lösung eine braune pulverige Substanz; bei Destillation mit weingeistigem Kali geht ein rothes Oel über (vergl. §§. 679 und 680).

Von Schwefelammonium wird es in Toluidin übergeführt.

Bei Behandlung mit schwefligsaurem Ammoniak entsteht Thiotoluolsäure (§. 880).

§. 878. Binitrotoluol $C_7H_6(NO_4)_2$. Toluol behandelt man mit einer Mischung von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure. — Bei 70° schmelzende und bei 300° unter Färbung siedende Krystalle. Mit Kali geben sie eine rothe Lösung, Schwefelammonium führt sie in Nitrotoluidin über.

§. 879. Sulfotoluolsäure $C_7H_8S_2O_6 + 2\,aq$.

$\left[\left.\begin{matrix}C_7H_7S_2O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2\right]$. Man sättigt rauchende Schwefelsäure mit Toluol, verdünnt mit Wasser, filtrirt von einer ungelösten Substanz (Sulfotoluol, vergl. §. 686), sättigt das Filtrat mit kohlensaurem Bleioxyd und zerlegt die Lösung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum bleiben kleine Krystallblätter der Säure, die zerfliesslich sind.

Sulfotoluolsaures Ammoniak. Sternförmig vereinigte Nadeln.

Sulfotoluolsaures Kali. Leicht lösliche, undeutlich krystallinische Blättchen.

Sulfotoluolsaures Baryt $C_7 H_7 Ba S_2 O_6$. Wasserfreie Krystallschuppen.

Sulfotoluolsaures Bleioxyd ist leicht löslich.

Die sulfotoluolsauren Salze fällen nicht salpetersaures Silberoxyd und Kupferoxyd.

§. 880. Thiotoluolsäure $C_7 H_9 N S_2 O_6 \left[\begin{matrix} C_7 H_8 N S_2 O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \Big]$. Nitrotoluol wird mit Weingeist, schwefligsaurem Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak so lange in gelindem Sieden erhalten, bis Wasser eine Probe nicht mehr trübt, und die von den Ammoniaksalzen filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation gebracht; es schiessen Blättchen des thiotoluolsauren Ammoniaks an.

Die Thiotoluolsäure ist im isolirten Zustande unbekannt, sie zersetzt sich beim Versuch sie aus ihren Salzen abzuscheiden.

Thiotoluolsaures Ammoniak $C_7 H_8 (N H_4) N S_2 O_6$. Darstellung siehe oben. Zur Reinigung befreit man sie durch Schlämmen mit Aether von der Mutterlauge. Seidenglänzende weisse Blättchen, in Aether nicht, in Wasser und Alkohol leicht löslich; an feuchter Luft zersetzen sie sich. — Aus salpetersaurem Silberoxyd scheidet die Lösung metallisches Silber ab, von Eisenchlorid wird sie roth gefärbt: gegen Sublimat, Kupferchlorid, Kupfervitriol, Ferrocyankalium uud Ferridcyankalium zeigt das thiotoluolsaure Ammoniak dasselbe Verhalten wie das bithiobenzinsaure. (§. 687) Chlor scheidet gelbe ölige Tropfen ab, die wie Chloranil riechen.

Thiotoluolsaures Kali $C_7 H_8 K N S_2 O_6$. Das Ammoniaksalz wird mit kohlensaurem Kali zerlegt. Aus heisser Lösung in absolutem Alkohol krystallisirt es in kleinen Warzen.

Thiotoluolsaures Natron. Warzenförmige Krystalle.

Thiotoluolsaurer Baryt. Krystallinische Krusten, in absolutem Alkohol und in Aether unlöslich.

Thiotoluolsaurer Kalk ist noch nicht krystallisirt erhalten.

§. 881. Benzalkohol, Toluenylalkohol $C_7 H_8 O_2$. Zu völlig gereinigtem und in 3 Vol. Alkohol gelöstem Bitttermandelöl fügt man 5—6 Vol. einer starken weingeistigen Kalilösung; die Mischung erwärmt sich und benzoesaures Kali scheidet sich aus; man setzt darauf so viel heisses Wasser hinzu, als zur Lösung des letzteren erforderlich ist, entfernt den Weingeist durch Destillation, schüttelt den Rückstand mit Aether und gewinnt durch Verdampfen der abgehobenen ätherischen Lösung den Benzalkohol, welchen man nach dem Entwässern mit Kalihydrat rectificirt. — Chlortoluenyl wird mit weingeistigem Kali gekocht (§. 876).

Farbloses Oel, schwach und angenehm riechend, stark lichtbrechend, schwerer als Wasser und bei 204° siedend.

Die Dämpfe des Benzalkohols über glühenden Platinschwamm geleitet geben ein Oel, welches aus Benzin, einem festen Körper und anderen Producten besteht.

Concentrirte Salpetersäure wirkt heftig ein und bildet Bittermandelöl. Wässrige Chromsäure verwandelt ihn in Benzoesäure.

Fluorsilicium ist ohne Einwirkung; Fluorbor bildet unter Wärmeentwickelung eine harzartige Substanz, die nach dem Waschen mit alkali-

schem und reinem Wasser Alkohol und Aether, Trocknen bei 170°, Lösen in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, Verdunsten der Lösung und Schmelzen des Rückstandes eine amorphe, durchscheinende, bernsteingelbe Masse ist; über den Schmelzpunct erhitzt liefert sie feste und flüssige Producte und hinterlässt Kohle. — Die Zusammensetzung dieser harzartigen Substanz ist $C_7 H_6$ oder $C_{14} H_{12}$.

In Berührung mit Schwefelsäure, oder beim Erwärmen mit Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid entsteht dieselbe Substanz.

Geschmolzene Borsäure verwandelt den Benzalkohol zwischen 100° und 120° in den Benzäther $C_{14} H_{14} O_2$ und diesen in höherer Temperatur in den Kohlenwasserstoff $C_{14} H_{12}$. — Entzieht man die Borsäure nach der Einwirkung auf Benzalkohol bei 120° mittelst einer Lösung von kohlensaurem Kali, so bleibt ein Oel, das zwischen 300° und 315° den Benzäther übergehen lässt. Er ist ölig, farblos, in gewissen Richtungen betrachtet schwach indigblau und siedet zwischen 310° und 315°. Mit Schwefelsäure und Phosphorsäure giebt er die erwähnte harzartige Substanz. Beim Erhitzen im verschlossenen Rohr über 315° färbt sich der Aether bernsteingelb und enthält dann etwas der harzartigen Substanz ($C_{14} H_{12}$), Bittermandelöl und ein leichtes Oel, wahrscheinlich Toluol $C_7 H_8$.

Bei Destillation des Benzalkohols mit dem 4 bis 5 fachen Vol. concentrirter weingeistiger Kalilösung, entstehen Benzoesäure und Toluol:

$$\underset{\text{Benzalkohol}}{C_7 H_8 O_2} + K H O_2 = \underset{\text{Benzoesaures Kali}}{C_7 H_5 K O_4} + 4 H$$

$$\underset{\text{Benzalkohol}}{2\, C_7 H_8 O_2} + 4 H = \underset{\text{Toluol.}}{2\, C_7 H_8} + 4 H O$$

Fügt man zu einer Lösung von Benzalkohol und Phosphor in Schwefelkohlenstoff allmälig Jod, so bleibt nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs durch Destillation ausser Jodphosphor eine die Augen stark reizende Flüssigkeit ($C_7 H_7 J$).

Salzsäuregas in Benzalkohol geleitet bildet ein nach der Rectification farbloses Oel, das Chlortoluenyl (§. 876).

Eine Lösung des Benzalkohols in Essigsäure mit einer Lösung von Schwefelsäure in Essigsäure vermischt trübt sich nach langer Zeit und es erhebt sich eine ölige Flüssigkeit: Essigsäure-Benzäther $C_9 H_{10} O_4$, die nach der Rectification farblos ist, angenehm nach Bienen riecht, bei 210° siedet und von Kalilauge in Essigsäure und Benzalkohol zerlegt wird.

Wird der Benzalkohol mit Chlorbenzoyl oder Benzoesäureanhydrid destillirt, so geht Benzoesäure Benzäther $C_{14} H_{12} O_4$ über, welcher in schneeweissen Nadeln oder Rhomboëdern krystallisirt, über 20° schmilzt und dann nur in einer Kältemischung wieder erstarrt, und nahe bei 345° siedet.

§. 882. Kressylalkohol $C_7 H_8 O_2$. Diese Verbindung ist mit dem Benzalkohol isomerisch und mit dem Phenylalkohol homolog.

In dem zwischen 200° und 220° siedenden Theil des Steinkohlentheeröls ist sie enthalten und wird durch fractionirte Destillation desselben rein dargestellt.

Farblose, stark lichtbrechende, bei 203° siedende Flüssigkeit, die bis auf ihre Unlöslichkeit im Ammoniak dem Phenylalkohol sehr gleicht. — Bei der Destillation wird sie jedesmal durch den Sauerstoff der Luft etwas zersetzt, in einer Wasserstoffatmosphäre destillirt tritt diese Zersetzung nicht ein. — Mit Schwefelsäure vermischt entsteht eine rothe Lösung von Sulfokressylsäure.

Die Einwirkung der concentrirten Salpetersäure kann bei gewöhnlicher Temperatur Explosion verursachen; wird aber die Salpetersäure durch eine Kältemischung abgekühlt und das Kressylhydrat tropfenweise hinzugebracht, so entsteht eine rothe Flüssigkeit, welche nach dem Verdünnen mit Wasser und der Neutralisation mit Kali rothe Krystallnadeln von der Zusammensetzung $C_7 H_4 K (NO_4)_3 O_2$ giebt.

Phosphorchlorid bildet Chlorkressyl und Phosphorsäure-Kressyläther. Letzterer bildet mit essigsaurem Kali ein Oel, welches Essigsäure-Kressyläther zu sein scheint, mit Kaliumäthylat Kressyl-Aethyläther.

§. 883. Taurylsäure $C_7 H_8 O_2$ (vielleicht Kressylalkohol). Sie findet sich im Kuhharn, Pferdeharn und Menschenharn zugleich mit Phenylalkohol, und wird durch Destillation aus dem mit Kalkmilch eingedampftem und mit Salzsäure übersättigtem Harn gewonnen. — Sie gleicht dem Phenylalkohol, besitzt aber einen höheren Siedepunkt, und ist noch nicht vollkommen frei von Phenylalkohol dargestellt.

Toluidin $C_7 H_9 N$.

§. 884. Nitrotoluol wird in weingeistigem Ammoniak gelöst und Schwefelwasserstoff durch die im Kochen erhaltene Lösung geleitet; man giesst von Zeit zu Zeit das Destillat zurück, leitet wieder Schwefelwasserstoff hindurch u. s. f. Hat man diese Operation 4 bis 5 mal wiederholt, so sättigt man mit Salzsäure, filtrirt vom gefällten Schwefel, concentrirt das Filtrat und unterwirft es mit Kalihydrat der Destillation; mit den Wasserdämpfen geht das Toluidin als Oel über, erstarrt aber nach einiger Zeit krystallinisch. Man reinigt es, indem man das oxalsaure Salz darstellt, aus kochendem absolutem Alkohol umkrystallisirt und mit Kali zersetzt. — Wird Terpenthinöl mit Salpetersäure behandelt, bis es verharzt ist und dann mit Kali destillirt, so geht Toluidin über.

Aus der heiss gesättigten Lösung in schwachem Weingeist krystallisirt das Toluidin in grossen Blättern; in Aether, Holzgeist, Aceton, den fetten und flüchtigen Oelen ist es leicht löslich, Wasser löst nur in der Wärme eine geringe Menge. Es riecht weinartig, dem Anilin sehr ähnlich, reagirt nicht auf Curcumapapier, bläut schwach geröthetes Lackmuspapier, grünt Dahlienpapier. Bei 40° schmilzt es, verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, und siedet bei 198°.

Fichtenholz wird von der sauren Lösung gelb gefärbt, mit Chlorkalk entsteht keine violette, sondern eine röthliche Färbung, Salpetersäure färbt es roth und Chromsäure bringt einen braunen Niederschlag hervor.

Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure entsteht ein gelber der Pikrinsäure ähnlicher Körper.

Brom wirkt heftig ein und liefert einen in weissen Nadeln sublimirenden neutralen Körper, wahrscheinlich Tribromtoluidin.

Mit Cyangas entsteht das Cyantoluidin, mit Chlorcyan das Metoluidin.

Jodäthyl verwandelt es in das Aethyltoluidin.

Die Salze des Toluidins krystallisiren, sind geruchlos, röthen sich an der Luft und werden durch die kaustischen und kohlensauren Alkalien unter Abscheidung des Toluidins als krystallinisches Coagulum zersetzt.

Salzsaures Toluidin $C_7 H_9 N, H Cl$. An der Luft gelb werdende Blättchen, die in gelinder Wärme sublimiren und sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether lösen. Mit Platinchlorid geht es eine in orangefarbenen Blättchen krystallisirende Verbindung ein $C_7 H_9 N, H Cl, Pt Cl_2$.

Goldchlorid bringt in der salzsauren Lösung einen bald krystallinisch werdenden Niederschlag, $C_7 H_9 N, H Cl, Au Cl_3$, hervor, der in Wasser bei 50°—60° schmilzt, sich in höherer Temperatur löst und beim Erkalten in gelben, glänzenden Nadeln abscheidet.

Das salpetersaure und phosphorsaure Toluidin sind krystallisirbar.

Schwefelsaures Toluidin $2 C_7 H_9 N, S_2 H_2 O_8$. Die ätherische Lösung des Alkaloids versetzt man mit Schwefelsäure; krystallinischer Niederschlag, wenig in Alkohol, leicht in Wasser löslich.

Oxalsaures Toluidin. Saures, $C_7 H_9 N, C_2 H_2 O_8$. Feine seidenglänzende Nadeln, nicht in Aether, mehr in kochendem Wasser und Alkohol löslich.

Das Toluidin bringt in Kupfersalzen einen grünen krystallinischen, in Silberlösung einen weissen krystallinischen, in Platinchlorid und Palladiumchlorid gelbe krystallinische Niederschläge hervor; in der Wärme fällt es aus Eisenchloridlösung Eisenoxyd.

§. 885. **Nitrotoluidin** $C_7 H_8 (N O_4) N$. Binitrotoluol wird mit weingeistigem Schwefelammonium behandelt. Gelbe Nadeln, mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure Salze bildend. — Mit Benzoylchlorür und Cumylchlorür geht es den Aniliden ähnliche Verbindungen ein.

§. 886. **Aethyltoluidin** $C_9 H_{13} N$. Toluidin wird mit überschüssigem Jodäthyl einige Tage auf 100° erwärmt, der Ueberschuss des Jodäthyls durch Destillation entfernt und das zurückbleibende ölförmige, zwiebelartig riechende jodwasserstoffsaure Aethyltoluidin durch Destillation mit Kali zerlegt.

Farbloses Oel, von 0,939 spec. Gew. bei 15°,5, eigenthümlich riechend und bei 217° siedend. Beim Aufbewahren bräunt es sich.

Schwefelsaures und oxalsaures Aethyltoluidin krystallisiren.

Platinverbindung $C_7 H_{13} N, H Cl, Pt Cl_2$. Gelbe Krystalle, die sich in Alkohol leicht lösen, und schon bei 100° und beim Versuch sie aus Alkohol umzukrystallisiren, zersetzt werden.

§. 887. **Diäthyltoluidin** $C_{11} H_{17} N$. Aethyltoluidin wird mit Jodäthyl behandelt. — Farbloses, dem Aethyltoluidin ähnlich riechendes Oel, von 0,924 spec. Gew. bei 15°,5; es siedet bei 229°.

Jodwasserstoffsaures Diäthyltoluidin $C_{11} H_{17} N, H J$. Schöne sechsseitige, in Wasser leicht lösliche Prismen. Durch Alkohol und in längerer Berührung mit der Luft scheinen sie sich zu zersetzen.

Die Platinverbindung ist harzig.

§. 888. **Triäthyltoluylammoniumoxydhydrat** $C_{18} H_{22} N O, H O$. Diäthyltoluidin wird mit Jodäthyl einige Tage auf 100° erhitzt und

die gebildete Jodverbindung mit frisch gefälltem Silberoxyd zersetzt. — Das Oxydhydrat ist nur in Lösung bekannt; diese schmeckt bitter und reagirt alkalisch. — Gegen Metallsalzlösungen verhält es sich dem Kali und Tetraäthylammoniumoxydhydrat (§. 328) ähnlich.

Triäthyltoluylammoniumjodür ist ein schweres Oel. Die Platinverbindung $C_{13}H_{22}N\,Cl,\ Pt\,Cl_2$, durch Fällung der Chlorverbindung der Base mit Platinchlorid erhalten, ist ein schön krystallisirter Niederschlag, der aus heissem Wasser in prächtigen Nadeln krystallisirt.

§. 889. Cyantoluidin $C_{16}H_{18}N_4$ [$2\,C_7H_9N,\ 2\,Cy$]. Cyan wirkt auf weingeistige Toluidinlösung ähnlich wie auf das Anilin: aus der rothen Flüssigkeit scheidet sich nach einigen Stunden ein krystallinisches Gemenge ab, welchem Salzsäure Cyantoluidin entzieht; es gleicht dem Cyananilin, ist aber noch weniger löslich in Alkohol und Aether.

§. 890. Metoluidin $C_{15}H_{17}N_3$. Gegen eine ätherische Lösung des Toluidins und gegen geschmolzenes Toluidin verhält sich das Chlorcyan ebenso wie gegen Anilin. — Das geschmolzene Toluidin wird in eine harzartige, aus salzsaurem Metoluidin bestehende Masse verwandelt, welche man in verdünnter Salzsäure löst und mit Kali aus der filtrirten Lösung des Metoluidin fällt. Aus Weingeist krystallisirt es in Blättchen, die wenig in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser, leicht in Salzsäure löslich sind; Platinchlorid bringt in der salzsauren Lösung einen Niederschlag $C_{15}H_{17}N_3,\ H\,Cl,\ Pt\,Cl_2$ hervor.

Salicylgruppe.

§. 891. Die Verbindungen dieser Gruppe enthalten das Radical Salicyl, von welchem noch nicht mit Sicherheit entschieden werden kann, ob es einbasisch und $C_7H_5O_4$, oder zweibasisch und $C_7H_4O_2$ zusammengesetzt ist. Die Ableitung der wichtigsten Verbindungen von den Typen zeigt folgendes Schema:

A. Salicyl $= C_7H_5O_4$, aequivalent H.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\};\qquad \left.\begin{matrix}C_7H_5O_4\\H\end{matrix}\right\}.$$

Typus. Salicylaldehyd. (Salicylige Säure.)

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2;\qquad \left.\begin{matrix}C_7H_5O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2;\qquad \left.\begin{matrix}C_7H_5O_4\\C_7H_5O_4\end{matrix}\right\}O_2;\qquad \left.\begin{matrix}C_7H_4(CH_3)O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2;$$

Typus. Salicylsäure. Salicylsäureanhydrid. Methylsalicylsäure. (Gaultheriaöl.)

$$\left.\begin{matrix}C_7H_4(CH_3)O_4\\CH_3\end{matrix}\right\}O_2$$

Methylsalicylsäure-Methyläther.

$\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$; $\left.\begin{matrix} C_7 H_5 O_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}$.

Typus. Salicylchlorür.

$N \left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right.$; $N \left\{\begin{matrix} C_7 H_5 O_4 \\ H \\ H \end{matrix}\right.$.

Typus. Salicylamid.

B. Salicyl $= C_7 H_4 O_2$, aequivalent 2 H.

$\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$;	$\left.\begin{matrix} C_7 H_4 O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$;	$\left.\begin{matrix} C_7 H_4 O_2 \\ (C H_3) H \end{matrix}\right\} O_4$;	$\left.\begin{matrix} C_7 H_4 O_2 \\ (C H_3)_2 \end{matrix}\right\} O_4$.
Typus.	Salicylsäure.	Methylsalicylsäure. (Gaultheriaöl.)	Salicylsäure-Methyläther.

Nimmt man das Radical Salicyl einbasisch an, so zeigen sich allerdings Anomalien hinsichtlich der Salze und Aether der Salicylsäure, die uns nöthigen, im Radical selbst 1 Aeq. H durch Metalle und Alkoholradicale vertretbar anzunehmen. Wird das Radical Salicyl zweibasisch angenommen, so wird die Zusammensetzung dieser Salze und Aether in Einklang mit der der übrigen zweibasischen Säuren gebracht, die salicylige Säure könnte dann aber nicht der Aldehyd der zweibasischen Salicylsäure sein, wofür doch alle Eigenschaften derselben sprechen, die Zusammensetzung des Anhydrids müsste $C_7 H_4 O_4$, nicht $C_{14} H_{10} O_{10}$, und die des Salicylamids $C_7 H_8 N_2 O_2$ nicht $C_7 H_7 N O_4$ sein. — Auf die Constitution der letzteren Verbindungen wird hier der grössere Werth gelegt und deshalb das Salicyl einbasisch ($C_7 H_5 O_4$) angenommen.

Der zur Salicylsäure gehörige Alkohol scheint das Saligenin $C_7 H_8 O_4$ zu sein.

Im Salicyl ist das Radical Phenyl enthalten, dessen Verbindungen häufig bei Zersetzungen der Salicylverbindungen auftreten.

Salicylaldehyd, Salicylige Säure (Spirige Säure). $C_7 H_6 O_4$.

§. 892. Der Salicylaldehyd findet sich in den Blüthen und dem Kraut von Spiraea ulmaria, digitata, lobata, filipendula, in den Blüthen von Crepis foetida und den Larven von Chrysomela populi, er entsteht bei der Oxydation des Saligenins, Salicins und Populins, bei Gährung des Salicins und Helicins und Zersetzung des letztern mit Alkalien und Säuren.

Man destillirt die Blüthen der Spiraeen mit Wasser, neutralisirt das Destillat mit Kali, verdampft bei abgehaltener Luft bis fast zur Trockne und zerlegt den Rückstand durch Destillation mit Phosphorsäure; das übergehende Oel trocknet man über Chlorcalcium und rectificirt es. — 3 Thl. Salicin, 3 Thl. chromsaures Kali, 36 Thl. Wasser und $4^1/_2$ Thl. Schwefelsäure werden destillirt; der im Destillat enthaltene ölige Salicylaldehyd wird entwässert und rectificirt.

Farbloses, an der Luft sich röthendes Oel, von angenehmem bittermandelölartigem Geruch und brennendem Geschmack; es besitzt ein spec. Gew. von 1,173 bei 13,^{0}5, wird bei — 20^0 fest und siedet bei 196,^{0}5; die Dampfdichte ist 4,27. In Wasser ist es ziemlich, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich.

Chlor verwandelt den Salicylaldehyd in Chlorsalicylaldehyd, Salzsäure und chlorsaures Kali in Chloranil; mit Brom entsteht Bromsalicylaldehyd, Jod wird ohne Zersetzung gelöst.

Von Salpetersäure wird er erst in Nitrosalicylaldehyd, bei anhaltendem Kochen in Pikrinsäure übergeführt, Schwefelsäure und chromsaures Kali oxydiren ihn zu Salicylsäure.

Mit Schwefelsäureanhydrid bildet sich ein in grossen Prismen krystallisirender, neutraler und in Wasser unlöslicher Körper, der mit dem Salicylaldehyd gleiche Zusammensetzung hat.

Ammoniak oder Schwefelammonium bilden Hydrosalicylamid.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat wird Wasserstoff entwickelt und salicylsaures Kali gebildet, mit concentrirter Kalilauge gesteht er zu einem Krystallbrei von salicyligsaurem Kali; verdünnte Kalilauge färbt die wässerige Lösung des Salicylaldehyds intensiv gelb.

Salicylaldehyd mit Kupferoxyd oder mit Kupferoxyd und Kali erhitzt, wird zu Salicylsäure, während sich Kupferoxydul bildet. —

Das salicyligsaure Kali scheidet aus verdünnten Silberlösungen metallisches Silber ab.

Mit den zweifach schwefligsauren Alkalien geht der Salicylaldehyd Verbindungen ein.

Mit den Alkalien verbindet er sich direct zu in Wasser löslichen Salzen, aus deren Lösungen man die übrigen Salze meistens durch Fällung erhalten kann.

Die Lösung der salicyligen Säure und ihrer Salze färben Eisenchloridlösung roth.

Salicyligsaures Ammoniak $C_7 H_5 (NH_4) O_4$. (Vielleicht Hydrosalicylamid, da mit Kali in der Kälte kein Ammoniak entwickelt wird.) Die salicylige Säure wird mit concentrirtem Ammoniak übergossen, oder die weingeistige Lösung derselben mit Ammoniak versetzt. Hellgelbe, büschelförmig vereinigte Nadeln, die bei 115° schmelzen und in etwas höherer Temperatur sich verflüchtigen; in feuchtem Zustande zersetzen sie sich bald und werden schwarz. In Wasser sind sie nicht, in heissem Weingeist leicht löslich.

Salicyligsaures Kali. Neutrales $C_7 H_5 K O_4 + 2$ aq. Salicylige Säure erstarrt mit Kalilauge übergossen zu einem Brei von gelben Krystallen, der aus heissem Weingeist umkrystallisirt wird; im feuchten Zustande zersetzen sie sich bald. Kalium entwickelt aus der salicyligen Säure Wasserstoff und es entsteht salicyligsaures Kali. — Saures $C_7 H_5 K O_4, C_7 H_6 O_4$. Gleiche Atome des neutralen Salzes und der salicyligen Säure werden in Weingeist gelöst und die sich abscheidenden gelblichen Krystallbüschel, bis sie weiss werden mit Alkohol gewaschen; Wasser zerlegt sie in das neutrale Salz und salicylige Säure.

Salicyligsaures Natron. Das neutrale Salz gleicht dem Kalisalz; das saure Salz, $C_7 H_5 Na O_4, C_7 H_6 O_4 +$ aq., besteht aus weissen Nadeln, die über 150° Oeltropfen entwickeln.

Salicyligsaurer Baryt $C_7 H_5 Ba O_4 + 2$ aq. Krystallisirt aus mit salicyliger Säure heiss gesättigtem Barytwasser in gelben Nadeln.

Salicyligsaurer Strontian und Kalk sind wenig löslich. Das Magnesiasalz ist ein hellgelbes in Wasser fast unlösliches Pulver.

Salicyligsaures Zinkoxyd. Zinkoxyd mit salicyliger Säure geschüttelt, giebt eine gelbe Lösung, die im Vacuum verdunstet ein gelbes Pulver hinterlässt. Dasselbe wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit essigsaurem Zinkoxyd erhalten.

Salicyligsaures Eisenoxydul. Dunkelvioletter Niederschlag, den eine Mischung von salicyliger Säure und Eisenchlorür auf Zusatz von Ammoniak giebt. Eisenoxydlösungen färben sich durch salicylige Säure violettroth.

Salicyligsaures Kupferoxyd. $C_7 H_5 Cu O_4$. Die Lösung der Säure in 50 bis 60 Vol. Weingeist färbt sich mit essigsaurem Kupferoxyd grün und setzt bald eben so gefärbte Nadeln ab, die in Wasser und Alkohol wenig löslich sind und beim Erhitzen Parasalicyl liefern.

Salicyligsaures Bleioxyd. Bleioxydhydrat mit wässriger salicyliger Säure übergossen bildet hellgelbe Blättchen. Aus basisch essigsaurem Bleioxyd fällt die Lösung der Säure hellgelbe Körner $C_7 H_5 Pb O_4, Pb O$.

Salicyligsaures Silberoxyd. Der in Silberlösung durch salicyligsaures Kali hervorgebrachte gelbe Niederschlag zersetzt sich bald.

§. 893. Chlorsalicylaldehyd, Chlorsalicylige Säure $C_7 H_5 Cl O_4$. Chlor wird in salicylige Säure geleitet und der gelbe Rückstand aus heissem Weingeist umkrystallisirt.

Farblose, unangenehm riechende Blättchen, in gelinder Hitze schmelzend und in Nadeln sublimirend, in Wasser nicht, dagegen in Alkohol, Aether und den Alkalien löslich. Mit Ammoniak entsteht Hydrochlorsalicylamid.

Bei Destillation mit Jodkalium entsteht Chlorkalium und ein braunes Sublimat, vielleicht Jodsalicylaldehyd.

Die Kaliverbindung krystallisirt in rothen, strahlig vereinigten Schuppen; Chlorbarium fällt aus der Lösung ein gelbes Krystallpulver $C_7 H_4 Ba Cl O_4$.

Chlor soll den Chlorsalicylaldehyd bei länger dauernder Einwirkung in Bichlorsalicylaldehyd verwandeln.

§. 894. Bromsalicylaldehyd, Bromsalicylige Säure $C_7 H_5 Br O_4$. Bromwasser wird in unzureichender Menge zu einer weingeistigen Lösung des Salicylaldehyds gesetzt und der durch Wasser gebildete harzige Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt. — Farblose Nadeln, die sich unzersetzt sublimiren lassen und sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigen; gegen Alkalien verhalten sie sich wie der Chlorsalicylaldehyd. — Schwefelammonium fällt aus der Lösung ein braunes Harz $C_7 H_5 Br O_2 S_2$ (Bromsulfosalicylaldehyd).

Bibromsalicylaldehyd $C_7 H_4 Br_2 O_4$ entsteht bei Einwirkung von überschüssigem Brom auf Salicylaldehyd und krystallisirt in langen gelblichen Nadeln; er verbindet sich mit den Alkalien, löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist und Aether. Schwefelwasserstoff durch die weingeistige Lösung geleitet bildet eine Verbindung $C_7 H_4 Br_2 S_2 O_2, 2 H S$ (Schwefelwasserstoff-Bibromsulfosalicylaldehyd), die durch Wasser als Harz gefällt wird.

§. 895. Nitrosalicylaldehyd, Nitrosalicylige Säure $C_7 H_5 (N O_4) O_4$. — Salicylaldehyd wird mit Salpetersäure von mittlerer Concentration gelinde erwärmt und die Krystallmasse aus Weingeist umkrystallisirt. — Gelbe Nadeln, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich; sie schmelzen in gelinder Hitze und sublimiren zum Theil unzeretzt.

Die Salze der nitrosalicyligen Säure sind gelb und verpuffen beim Erhitzen.

In Ammoniak löst sich die nitrosalicylige Säure mit rother Farbe und lässt beim Verdunsten einen gelben Rückstand.

Die Natronverbindung bildet feine Nadeln; die Lösung bringt in Bleizucker einen gelben, in Kupfervitriol einen hellgrünen Niederschlag hervor und färbt Eisenoxydsalze roth.

Die Barytverbindung $C_7 H_4 Ba (N O_4) O_4$ krystallisirt in rothgelben Blättern.

§. 896. Schwefligsaures Salicylaldehyd-Ammonium. In saurem schwefligsaurem Ammoniak löst sich der Salicylaldehyd leicht und es scheidet sich nach einigen Stunden eine Krystallmasse ab, die aus heissem Wasser in gelblichen Nadeln anschiesst.

Schwefligsaures Salicylaldehyd-Kalium $C_7 H_5 KS_2 O_8 +$ 2 aq. Durch die weingeistige Lösung des salicyligsauren Kalis leitet man schweflige Säure; nach einiger Zeit scheiden sich kugelig vereinigte Nadeln ab, die in Wasser und heissem Weingeist leicht, in kaltem Weingeist schwer löslich sind, von Alkalien und Säuren zersetzt werden und bei vorsichtigem Erhitzen Salicylaldehyd und schweflige Säure entwickeln.

Schwefligsaures Salicylaldehyd-Natrium. Salicylaldehyd wird in saurem schwefligsaurem Natron gelöst; aus der heissen Flüssigkeit setzen sich weisse, glänzende Nadeln ab.

Chlorsalicylaldehyd und Bromsalicylaldehyd bilden mit den sauren schwefligsauren Alkalien auf gleiche Weise krystallisirende Verbindungen.

Schwefligsaures Nitrosalicylaldehyd-Ammonium scheint nicht zu krystallisiren.

Schwefligsaures Nitrosalicylaldehyd-Natrium bildet gelbe Nadeln.

§. 897. Hydrosalicylamid (Salicylimid, Salhydramid) $C_{21} H_{18} N_2 O_6$. Zu der Lösung des Salicylaldehyds in 3 bis 4 Vol. Weingeist fügt man 1 Vol. Ammoniak; es scheiden sich Krystalle (von salicyligsaurem Ammoniak) aus, die durch gelindes Erwärmen wieder gelöst werden und beim Erkalten als Hydrosalicylamid herauskrystallisiren:

$$\underset{\text{Salicylaldehyd}}{3\, C_7 H_6 O_4} + 2\, N H_3 = \underset{\text{Hydrosalicylamid}}{C_{21} H_{18} N_2 O_6} + 6\, H O$$

Säulen, welche nicht in Wasser, wenig in kaltem, leichter in kochendem Alkohol löslich sind, bei 300° schmelzen und ein weisses Sublimat geben und in höherer Temperatur verkohlen.

Beim Kochen mit Kalilauge oder Säuren werden sie in Salicylaldehyd und Ammoniak zerlegt.

Schwefelwasserstoff zerlegt die weingeistige Lösung in Sulfosalicylaldehyd und Ammoniak:

$$\underset{\text{Hydrosalicylamid.}}{C_{21} H_{18} N_2 O_6} + 6\, H S = \underset{\text{Sulfosalicylaldehyd.}}{3\, C_7 H_6 O_2 S_2} + 2\, N H_3$$

Das Sulfosalicylaldehyd ist ein pulveriger Körper, der sich mit den Alkalien vereinigt.

Das Hydrosalicylamid geht mit mehreren Metallen Verbindungen ein.

Die Eisenverbindung $C_{21}H_{15}fe_2(NH_3fe)N_2O_6$ ist ein röthlich gelber, flockiger, allmälig körnig werdender Niederschlag, der entsteht, wenn man zu einer mit Weinsäure vermischten Eisenchloridlösung eine weingeistige mit Ammoniak und Wasser versetzte Hydrosalicylamidlösung mischt; durch concentrirte Salzsäure wird Salicylaldehyd in Freiheit gesetzt.

Die Kupferverbindung $C_{21}H_{15}Cu_2(NH_3Cu)N_2O_6$ entsteht beim Vermischen einer weingeistigen Hydrosalicylamidlösung mit einer ammoniakalischen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd; die Flüssigkeit färbt sich blau und setzt ebenso gefärbte Krystalle ab, welche in Wasser und Alkohol unlöslich sind, in der Hitze schmelzen, bei der Destillation ein krystallinisch erstarrendes Oel geben und durch concentrirte Säuren und kochende Kalilauge zersetzt werden.

Wird die weingeistige mit etwas Ammoniak versetzte Hydrosalicylamidlösung zu einer heissen weingeistigen Bleizuckerlösung gefügt, so lange der anfangs entstehende Niederschlag wieder verschwindet, so fällt ein gelbes, körniges Pulver. Kalte Bleizuckerlösung scheidet aus der mit Ammoniak versetzten Lösung des Hydrosalicylamids hellgelbe Flocken ab.

§. 898. Chlorhydrosalicylamid $C_{21}H_{15}Cl_3N_2O_6$. Ammoniak wird anhaltend durch Chlorsalicylaldehyd geleitet und das Product aus heissem Alkohol oder Aether umkrystallisirt.

Gelbe Blättchen, die sich nicht in Wasser, aber in heissem Alkohol oder Aether lösen. — Beim Kochen mit wässrigem Alkohol, oder schneller beim Kochen mit Säuren oder Alkalien tritt Zersetzung ein.

Bromhydrosalicylamid $C_{21}H_{15}Br_3N_2O_6$. Es wird wie die vorige Verbindung aus Bromsalicylaldehyd dargestellt, und gleicht derselben in allen Stücken.

Parasalicyl, Benzoylsalicyl $C_{14}H_{10}O_6\left[\begin{matrix}C_7H_5O_4\\C_7H_5O_2\end{matrix}\right]$.

§. 899. Beim Erhitzen des salicyligsauren Kupferoxyds auf 220° entwickelt sich Kohlensäure und Salicylaldehyd und Parasalicyl destilliren über; im Rückstande bleibt salicyligsaures Kupferoxydul; wird das Destillat mit etwas Kalilauge geschüttelt, so löst sich der Salicylaldehyd und weisse Flocken des Parasalicyls bleiben zurück, die man aus Weingeist umkrystallisirt. — Das Parasalicyl bildet sich auch bei Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Salicylaldehyd:

$$\underset{\text{Benzoylchlorür}}{C_7H_5O_2, Cl} + \underset{\text{Salicylaldehyd.}}{C_7H_5O_4} = HCl + \underset{\text{Parasalicyl.}}{C_{14}H_{10}O_6}$$

Vierseitige Säulen, die sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen; sie schmelzen bei 127° und sublimiren bei 180°.

Beim Kochen mit wässrigem und weingeistigem Kali, oder beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es nicht verändert. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in der Wärme in Pikrinsäure. Concentrirte Schwefelsäure lässt es in der Kälte unverändert und scheint in der

Wärme eine eigenthümliche Säure zu bilden. Chlor und Brom bilden in der Wärme krystallisirbare Producte.

Salicylsäure (Spirsäure) $C_7 H_6 O_6$.

§. 900. Sie findet sich in den Blüthen von Spiraea ulmaria und als Methylsalicylsäure im Gaultheriaöl (Oel von Gaultheria procumbens); sie bildet sich bei Oxydation der salicyligen Säure, beim Erhitzen des Cumarins mit Kalihydrat und des Indigos auf 300° mit derselben Substanz, beim Erhitzen des benzoesauren Kupferoxyds und bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anthranilsäure.

Gaultheriaöl wird mit starker Kalilauge so lange erhitzt, als noch Holzgeist übergeht und aus dem Rückstande mit Salzsäure die Salicylsäure gefällt. — Kalihydrat wird zum Schmelzen erhitzt und in kleinen Portionen Salicin eingetragen; sobald die Wasserstoffentwickelung bei überschüssigem Kalihydrat aufhört, löst man die Masse in Wasser und fällt mit Salzsäure die Salicylsäure.

Aus heisser wässriger Lösung setzt sich beim Erkalten die Säure in langen Nadeln, aus weingeistiger Lösung bei freiwilligem Verdunsten in grossen vierseitigen Säulen ab; in kaltem Wasser ist sie wenig, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich, sie schmilzt bei 158° und sublimirt bei etwa 200° unzersetzt. Bei raschem Erhitzen, namentlich mit Glaspulver oder Aetzkalk gemengt zerfällt sie in Phenylalkohol und Kohlensäure (§. 688).

Chlor und Brom bilden Substitutionsproducte. Salzsäure und chlorsaures Kali führen sie in Chloranil über.

Wird Salicylsäure mit Phosphorchlorid destillirt, so geht Chlorbenzoylchlorür (§. 854) über; erhitzt man nur bis auf 200°, so enthält der Rückstand in der Retorte Salicylchlorür.

Verdünnte Salpetersäure in der Siedhitze oder rauchende Salpetersäure oder ein Gemisch derselben mit Schwefelsäure in der Kälte bilden Nitrosalicylsäure; wird mit rauchender Salpetersäure gekocht, so entsteht Pikrinsäure.

Die Salicylsäure liefert bei Destillation mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein Ameisensäure. Mit Schwefelsäureanhydrid entsteht Sulfosalicylsäure ($C_7 H_6 S_2 O_{12}$?), die mit den meisten Basen lösliche Salze bildet.

Im Organismus geht sie in Salicylursäure über.

Die Lösung der Salicylsäure reagirt sauer, treibt die Kohlensäure aus und wird durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt. Bei trockner Destillation liefern die meisten Salze Phenylalkohol.

Salicylsaures Ammoniak $C_7 H_5 (NH_4) O_6$. Krystallschuppen oder seidenglänzende Nadeln, die bei 126° schmelzen und nicht unzersetzt sublimirt werden können.

Salicylsaures Kali $C_7 H_5 K O_6 + aq$. Farblose, stark seidenglänzende Nadeln, löslich in Weingeist. — Chlor und Brom verwandeln das Salz in bichlor- und bibromsalicylsaures Kali.

Salicylsaurer Baryt $C_7 H_5 Ba O_6 + aq$. Kohlensaurer Baryt wird mit der Säure und Wasser gekocht und heiss filtrirt. Seidenglänzende, strahlig ver-

einigte Nadeln, leicht löslich in Wasser. Setzt man zu einer kochenden concentrirten Lösung des Salzes starkes Barytwasser, so scheiden sich kleine, alkalisch reagirende Krystallblättchen aus, $C_7 H_4 Ba_2 O_6 + 4$ aq. $\left(C_7 H_4 \begin{matrix} O_2 \\ Ba_2 \end{matrix}\right\} O_4 ?\Big)$.

Salicylsaurer Kalk $C_7 H_5 Ca O_6 + 2$ aq. Grosse, ausgebildete Octaeder, ziemlich leicht löslich in Wasser. — Die kochende und mit Zucker versetzte Lösung dieses Salzes setzt nach dem Vermischen mit einer heissen Zuckerkalklösung beim Erwärmen im Wasserbade ein schweres, aus glänzenden Körnern bestehendes Krystallpulver ab, das in Wasser fast unlöslich ist: $C_7 H_4 Ca_2 O_6 + 2$ aq. $\left(C_7 H_4 \begin{matrix} O_2 \\ Ca_2 \end{matrix}\right\} O_4 ?\Big)$.

Salicylsaure Magnesia. Strahlig vereinigte, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Salicylsaures Kupferoxyd $C_7 H_5 Cu O_6 + 4$ aq. Salicylsaurer Baryt wird mit Kupfervitriol zersetzt. Lange blaugrüne Nadeln, die über 100 schmelzen und viel Salicylsäure verlieren, sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether lösen und beim Kochen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser in freie Säure und ein gelbgrünes leichtes Pulver $C_7 H_4 Cu_2 O_6 + 2$ aq. zerfallen; letzteres löst sich wenig in Wasser, nicht in Alkohol und Aether. — Trägt man Salicylsäure in eine Lösung von weinsaurem Kupferoxyd in Kalilauge, so scheidet sich ein grüner Krystallbrei aus, der aus möglichst wenig lauwarmem Wasser umkrystallisirt wird. Es schiessen daraus kleine smaragdgrüne Tafeln an, die leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether löslich sind und beim Kochen mit Wasser Kupferoxyd ausscheiden; ihre Zusammensetzung ist $C_7 H_4 Cu K O_6 + 4$ aq. $\left(C_7 H_4 \begin{matrix} O_2 \\ Cu\,K \end{matrix}\right\} O_4 ?\Big)$. — Chlorbarium bringt in ihrer Lösung einen grünen krystallinischen Niederschlag hervor: $C_7 H_4 Cu Ba O_6 + 4$ aq. $\left(C_7 H_4 \begin{matrix} O_2 \\ Cu\,Ba \end{matrix}\right\} O_4 ?\Big)$.

Salicylsaures Bleioxyd. $C_7 H_5 Pb O_6 +$ aq. Eine concentrirte Lösung von salicylsaurem Kali wird mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Durchsichtige Krystalle, die beim Kochen mit Wasser in freie Säure und ein Salz $C_7 H_4 Pb_2 O_6$ zerfallen; dieses entsteht auch als schwerer, krystallinischer Niederschlag, wenn basisch essigsaures Bleioxyd in eine heisse Lösung des salicylsauren Bleioxyds getropft wird, es reagirt alkalisch und wird durch Kohlensäure zersetzt. Eine Verbindung $C_7 H_4 Pb_2 O_6$, 3 Pb O fällt beim Kochen einer mit etwas Ammoniak versetzten Lösung des salicylsauren Bleioxyds in weissen, glimmerähnlichen Blättchen.

Salicylsaures Silberoxyd $C_7 H_5 Ag O_6$. Niederschlag, aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirend.

§. 901. Methylsalicylsäure (Gaultheriasäure) $C_8 H_8 O_6$ $\left[\begin{matrix} C_7 H_4 (C H_3) O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2\Big]$. Zugleich mit einem Kohlenwasserstoff ($C_{10} H_{16}$) kommt sie im Wintergreenöl (Gaultheriaöl) vor und kann durch Destillation von 2 Thl. Salicylsäure mit 2 Thl. Holzgeist und 1 Thl. Schwefelsäure oder durch Einwirkung des Holzgeistes auf Salicylchlorür erhalten werden. — Farbloses Oel, von angenehmem, durchdringendem Geruch und 1,18 spec. Gew.; es siedet bei 222° und die Dampfdichte ist 5,42; in Wasser ist es kaum, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich.

Concentrirte Salpetersäure wirkt heftig ein und bildet Methylnitrosalicylsäure, ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure bildet Methylbi- und Methyltrinitrosalicylsäure. Brom verwandelt sie in Methylbrom- und Methylbibromsalicylsäure, ebenso wirkt Chlor. Jod löst sich darin ohne Veränderung.

Phosphorchlorid liefert bei der Destillation mit Methylsalicylsäure Salzsäure, Methylchlorür, Phosphoroxychlorid, Salicylchlorür und Chlorbenzoylchlorür; unterwirft man nicht der Destillation, sondern erhitzt nur auf etwa 200°, so scheint das Gemisch nur Salicylchlorür (nicht Chlorbenzoylchlorür) zu enthalten.

Mit den Chlorüren der Säureradicale (Benzoylchlorür, Succinylchlorür) entstehen unter Salzsäureentwickelung eigenthümliche Verbindungen (§. 902).

Kalium entwickelt ein Gas aus der erwärmten Methylsalicylsäure, worauf die Masse erstarrt und nach einiger Zeit sich entzündet.

Concentrirte Kalilauge bildet damit einen in Wasser löslichen Krystallbrei von methylsalicylsaurem Kali; beim Erhitzen tritt Zerlegung in Holzgeist und salicylsaures Kali ein.

Beim Erhitzen mit wasserfreiem Baryt entstehen kohlensaurer Baryt und Anisol (§. 698).

Mit gasförmigem oder weingeistigem Ammoniak entstehen Holzgeist und Salicylamid.

Eisenchlorid färbt die Lösung der Methylsalicylsäure violett.

Methylsalicylsaures Kali $C_8 H_7 K O_6$. Kalilauge fällt aus überschüssiger Methylsalicylsäure Krystallschuppen, die sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether lösen und aus absolutem Alkohol in sehr feinen Nadeln anschiessen.

Das Natronsalz gleicht dem Kalisalz.

Methylsalicylsaurer Baryt $C_8 H_7 Ba O_6 + aq$. Weisse Krystallschuppen, die Barytwasser aus Methylsalicylsäure fällt.

Die Zink-, Kupfer-, Blei- und Quecksilbersalze werden durch die Kaliverbindung gefällt.

Erhitzt man die Kaliverbindung der Methylsalicylsäure in zugeschmolzenen Röhren mit Jodmethyl, Jodäthyl oder Jodamyl, so erhält man:

Methylsalicylsäure-Methyläther $C_9 H_{10} O_6$

$\left[\begin{matrix} C_7 H_4 (C H_3) O_4 \\ C H_3 \end{matrix}\right\} O_2$ oder $\left.\begin{matrix} C_7 H_4 O_2 \\ (C H_3)_2 \end{matrix}\right\} O_4 \Big]$ bei 248° siedend;

Methylsalicylsäure-Aethyläther $C_{10} H_{12} O_6$, bei 262° siedend;

Methylsalicylsäure-Amyläther $C_{13} H_{18} O_6$ über 300° siedend; sie können krystallisirt erhalten werden.

§. 902. Benzoyl-Methylsalicylsäure $C_{15} H_{12} O_8$

$\left[\left.\begin{matrix} C_7 H_4 (C H_3) O_4 \\ C_7 H_5 O_2 \end{matrix}\right\} O_2\right]$. Man erhitzt aequivalente Gewichtsmengen Chlorbenzoyl und Methylsalicylsäure, wäscht das allmälig krystallinisch erstarrende Product mit Kalilauge und krystallisirt aus Weingeist oder Aether um.

$C_8 H_8 O_6$ +	$C_7 H_5 O_2, Cl$ =	$C_{15} H_{12} O_8$ + $H Cl$.
Methylsalicylsäure.	Benzoylchlorür	Benzoyl-Methylsalicylsäure.

Glänzende Säulen, die bei 83° schmelzen, in höherer Temperatur unverändert destilliren, sich nicht in Wasser lösen, von kochender Kalilauge nicht angegriffen werden und beim Erhitzen mit Kalihydrat einen aromatischen Geruch entwickeln; löst man das bei dieser Reaction entstandene Product in Wasser, so fällt Salzsäure aus der Lösung Salicylsäure.

Succinyl - Methylsalicylsäure $C_{20}H_{18}O_{16}$. Wird wie vorige Verbindung aus Succinylchorür und Methylsalicylsäure dargestellt.

$$2\left[\begin{matrix}C_7H_4(CH_3)O_4\\H\end{matrix}\Big\}O_2\right] + C_4H_4O_4, Cl_2 = \begin{matrix}C_{14}H_8(CH_3)_2O_8\\C_4H_4O_4\end{matrix}\Big\}O_4 + 2HCl.$$

Methylsalicylsäure — Succinylchlorür — Succinylmethylsalicylsäure.

Aus heisser weingeistiger Lösung schiesst sie in grossen Krystallen an, die aus feinen Nadeln zusammengesetzt sind und sich in kaltem Weingeist und in Aether wenig lösen.

§. 903. **Aethylsalicylsäure** $C_9H_{10}O_6$ $\left[\begin{matrix}C_7H_4(C_2H_5)O_4\\H\end{matrix}\Big\}O_2\right]$. Man stellt sie dar durch Destillation von 2 Thl. absolutem Alkohol, 1½ Thl. Salicylsäure und 1 Thl. Schwefelsäure oder vortheilhafter durch Erhitzen der Methylsalicylsäure mit Phosphorchlorid auf 160° bis 200°, Vermischen des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Destillation.

Farblose, süsslich riechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser und unlöslich darin; sie siedet bei 230°. Mit Kali und Natron bildet sie krystallisirende und in Wasser lösliche Verbindungen.

Von wasserfreiem Baryt wird die Aethylsalicylsäure lebhaft angegriffen und giebt bei der Destillation Phenetol (§. 706).

Mit Chlor und Brom bildet sie krystallisirende Producte. Phosphorchlorid und Chlorbenzoyl wirken wie auf Methylsalicylsäure. Rauchende Salpetersäure verwandelt sie in Aethylnitrosalicylsäure; beim Kochen mit überschüssiger Salpetersäure entsteht Pikrinsäure. Ammoniak verwandelt sie mit der Zeit in Salicylamid und Alkohol.

§. 904. **Benzoyl - Aethylsalicylsäure** $C_{16}H_{14}O_8$ $\left[\begin{matrix}C_7H_4(C_2H_5)O_4\\C_7H_5O_2\end{matrix}\Big\}O_2\right]$. Chlorbenzoyl lässt man auf Aethylsalicylsäure einwirken. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Aether und scheidet sich beim Verdunsten der ätherischen Lösung als Oel ab, welches allmälig zu Warzen, aus kleinen Säulen bestehend, erstarrt.

Succinyl - Aethylsalicylsäure $C_{22}H_{22}O_{16}$. — Lange Nadeln, nicht in Wasser, wenig in Aether, leicht in kochendem Alkohol löslich. Concentrirte Kalilauge ist in der Siedhitze ohne Einwirkung.

§. 905. **Amylsalicylsäure** $C_{12}H_{16}O_6$ $\left[\begin{matrix}C_7H_4(C_5H_{11})O_4\\H\end{matrix}\Big\}O_2\right]$. Man lässt in kleinen Portionen Amylalkohol und Salicylchlorür auf einander wirken. — Farbloses, angenehm riechendes Oel, schwerer als Wasser und unlöslich darin; es siedet bei 270°. — Mit kalter Kalilauge behandelt

erstarrt es zu einer Krystallmasse (wahrscheinlich amylsalicylsaures Kali). Mit Chlorbenzoyl entwickelt es Salzsäure und es entsteht eine zähe Masse (Benzoyl-Amylsalicylsäure).

Chlorsubstitutionsproducte der Salicylsäure.

§. 906. Chlorsalicylsäure $C_7 H_5 Cl O_6$. Entsteht beim Einwirken von Chlor auf überschüssige Salicylsäure oder salicylsaures Kali, ist aber schwierig rein zu erhalten.

Bichlorsalicylsäure $C_7 H_4 Cl_2 O_6$. Ueberschüssiges Chlor lässt man auf Salicylsäure oder eine concentrirte Lösung des salicylsauren Kalis einwirken, fällt mit einer Säure und krystallisirt den Niederschlag aus kochendem Weingeist um.

In Nadeln und Schuppen oder ausgebildeten Octaëdern (beim langsamen Verdunsten der Lösung) anschiessend.

Bei Destillation mit Sand und Kalk liefert sie Bichlorphenylalkohol (§. 689). Heisse concentrirte Salpetersäure löst sie und scheidet beim Erkalten gelbe Blättchen ab.

Bichlorsalicylsaures Ammoniak löst sich wenig in Wasser.

Bichlorsalicylsaures Kali $C_7 H_3 K Cl_2 O_6$. Es wird durch Chlor aus einer Lösung des salicylsauren Kalis in kleinen Nadeln gefällt, die wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind.

Blei und Silbersalze werden durch die Säure gefällt.

§. 907. Aethylbichlorsalicylsäure $C_7 H_3 (C H_3) Cl_2 O_6$. Ueberschüssiges Chlor lässt man auf Gaultheriaöl einwirken und krystallisirt aus heissem Weingeist um. — Farblose Nadeln, in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löslich, bei 100° schmelzend und in höherer Temperatur sublimirend. Chlor wirkt selbst im Sonnenlicht nicht mehr darauf ein. Kalilauge löst die Krystalle, und Säuren scheiden sie unverändert wieder ab.

Ammoniak verwandelt die Methylbichlorsalicylsäure in Bichlorsalicylamid.

Aethylbichlorsalicylsäure $C_7 H_3 (C_2 H_5) Cl_2 O_6$. Chlor lässt man durch auf 100° erwärmte Aethylsalicylsäure streichen und krystallisirt aus kochendem Alkohol um. Farblose, glänzende Tafeln.

Bromsubstitutionsproducte der Salicylsäure.

§. 908. Bromsalicylsäure $C_7 H_5 Br O_6$. Brom tropft man auf gepulverte Salicylsäure, wobei heftige Einwirkung stattfindet; man unterbricht die Operation, wenn noch ein Theil der Salicylsäure unzersetzt ist, entfernt diesen durch Waschen mit wenig kaltem Alkohol und krystallisirt die zurückbleibende harzige Masse aus heissem Weingeist um.

Glänzende Prismen, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. — Bei Destillation mit Sand oder Baryt zerfällt die Säure in Kohlensäure und Bromphenylalkohol (§. 690).

Mit Ammoniak, Kali und Natron bildet sie krystallisirbare Salze; mit Eisenchlorid giebt sie eine violette Färbung.

§. 909. Methylbromsalicylsäure $\text{C}_7\ \text{H}_4\ (\text{C}\ \text{H}_3)\ \text{Br}\ \text{O}_6$. Brom wird in kalt gehaltene Methylsalicylsäure getropft, die erstarrte Masse aus heissem, schwachem Weingeist umkrystallisirt, woraus zuerst Blättchen der Methylbibromsalicylsäure und aus der Mutterlauge dann Nadeln der Methylbromsalicylsäure anschiessen.

Eigenthümlich riechende Nadeln, die bei 55° schmelzen, unzersetzt sublimirbar sind, sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen.

Kalte Kalilauge bildet methylbromsalicylsaures Kali, in der Wärme entstehen Holzgeist und bromsalicylsaures Kali. Mit Ammoniak verwandelt es sich langsam in Bromsalicylamid.

Aethylbromsalicylsäure scheint bei Einwirkung des Broms auf Aethylsalicylsäure sich zu bilden und krystallisirt in feinen Nadeln.

§. 910. Bibromsalicylsäure $\text{C}_7\ \text{H}_4\ \text{Br}_2\ \text{O}_6$. Ueberschüssiges Brom lässt man auf gepulverte Salicylsäure einwirken, wäscht das Product mit Wasser, löst es in Ammoniak, fällt es daraus mit Salzsäure und krystallisirt aus Weingeist um. — Kurze Säulen, kaum in Wasser, ziemlich in Alkohol und leicht in Aether löslich; von concentrirter Schwefelsäure werden sie in der Wärme gelöst, durch Wasser wieder gefällt. Mit Baryt oder Sand destillirt giebt die Bibromsalicylsäure ein erstarrendes Oel (Bibromphenylalkohol). Von kochender Salpetersäure scheint sie in Pikrinsäure übergeführt zu werden.

Das Ammoniak-, Kali- und Natronsalz sind weniger löslich in Wasser, als die bromsalicylsauren. — Bibromsalicylsaures Kali scheidet sich in Krystallen beim Eintröpfeln von Brom in eine concentrirte Lösung von salicylsaurem Kali ab.

§. 911. Methylbibromsalicylsäure $\text{C}_7\ \text{H}_3\ (\text{C}\ \text{H}_3)\ \text{Br}_2\ \text{O}_6$. Darstellung §. 909. — Glänzende Krystalle, bei 145° schmelzend, in höherer Temperatur sublimirend, in Wasser nicht, in Weingeist und Aether leicht löslich. Brom greift sie selbst im Sonnenlichte nicht an. Mit Kali und Natron entstehen krystallisirende Verbindungen.

Aethylbibromsalicylsäure $\text{C}_7\ \text{H}_3\ (\text{C}_2\ \text{H}_5)\ \text{Br}_2\ \text{O}_6$. Ueberschüssiges Brom lässt man auf Aethylsalicylsäure einwirken. Grosse Schuppen, in gelinder Wärme schmelzend und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirend, in kaltem Alkohol wenig, in kochendem ziemlich löslich. Von Kalilauge werden sie gelöst, durch Säuren wieder gefällt. — Mit Ammoniak entsteht Bibromsalicylamid.

§. 912. Tribromsalicylsäure $\text{C}_7\ \text{H}_3\ \text{Br}_3\ \text{O}_6$. Brom lässt man im Sonnenlicht auf die Bibromsalicylsäure wirken.

Kleine gelbliche Prismen, die sich nicht in Wasser, ziemlich in Weingeist und leicht in Aether lösen und auch von concentrirter Schwefelsäure in der Wärme aufgenommen werden. — Kochende Salpetersäure verwandelt sie in ein krystallisirendes Product, Baryt bei trockner Destillation in Kohlensäure und Tribromphenylalkohol (§. 690).

Das Ammoniak-, Kali- und Natronsalz sind krystallisirbar und wenig löslich. In Silberlösung bringt das Ammoniaksalz einen orangefarbenen, in Bleilösung einen gelben Niederschlag hervor.

Nitroverbindungen der Salicylsäure.

§. 913. Nitrosalicylsäure $C_7 H_5 (NO_4) O_6 + 2$ aq. Sie bildet sich bei Einwirkung der Salpetersäure auf Indigo, oder Salicylsäure, oder Salicin. — Rauchende Salpetersäure giesst man auf Salicylsäure, wäscht mit kaltem Wasser und krystallisirt aus kochendem Wasser um. Oder man kocht Salicylsäure mit sehr verdünnter Salpetersäure.

Farblose oder gelbliche Nadeln, die leicht schmelzen und sublimiren, sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser und Alkohol lösen. — Von concentrirter Salpetersäure werden sie in Pikrinsäure verwandelt, mit Chlorkalklösung gekocht geben sie Chlorpikrin, mit Salzsäure und chlorsaurem Kali Chloranil.

Mit Wasserstoff im Entstehungsmomente zusammengebracht, löst sich die Säure mit blutrother Farbe und setzt purpurrothe Flocken ab.

Mit Eisenchlorid giebt sie eine rothe Färbung.

Nitrosalicylsaures Ammoniak $C_7 H_4 (NH_4) (NO_4) O_6$. Schöne, gelbe Nadeln.

Nitrosalicylsaures Kali $C_7 H_4 K (NO_4) O_6$. Hellgelbe Krystalle, leicht in kochendem, wenig in kaltem Wasser löslich.

Nitrosalicylsaures Natron ist gelb.

Nitrosalicylsaurer Baryt $C_7 H_4 Ba (NO_4) O_6 + 4$ aq. (?) Nitrosalicylsäure wird mit Wasser und kohlensaurem Baryt gekocht. Gelbe, büschelförmig vereinigte Nadeln, in kaltem Wasser wenig löslich. Werden sie mit Barytwasser gekocht oder die heisse Lösung mit Ammoniak versetzt, so erhält man ein gelbes, in Wasser wenig lösliches Pulver $C_7 H_3 Ba_2 (NO_4) O_6 + 6$ aq.

Nitrosalicylsaurer Strontian, Kalk und Magnesia sind leicht löslich.

Nitrosalicylsaures Eisenoxyd. Dunkelrothe, in kaltem Wasser wenig lösliche Nadeln.

Nitrosalicylsaures Kupferoxyd scheidet sich aus heisser wässriger Lösung beim Erkalten in grünen Flocken ab.

Nitrosalicylsaures Bleioxyd $C_7 H_4 Pb (NO_4) O_6 +$ aq. Nitrosalicylsaures Kali bringt in heisser Lösung des salpetersauren Bleioxyds, so dass diese im Ueberschuss bleibt, einen gelben, krystallinischen Niederschlag hervor. — Setzt man dagegen zu einer überschüssig bleibenden heissen Lösung von nitrosalicylsaurem Kali salpetersaures Bleioxyd, so scheiden sich bald zarte, tiefgelbe Nadeln eines basischen Salzes ab. Wird das erste Salz mit heissem Ammoniak behandelt, so bleibt ein feines, dunkelgelbes Pulver zurück $C_7 H_3 Pb_2 (NO_4) O_6 +$ aq.

Nitrosalicylsaures Silberoxyd $C_7 H_4 Ag (NO_4) O_6$. Silberlösung wird mit dem Ammoniaksalz gefällt, und der Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt, woraus er in strohgelben Nadeln anschiesst.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt mit nitrosalicylsaurem Kali einen gelben Niederschlag.

§. 914. Methylnitrosalicylsäure $C_7 H_4 (C H_3) (N O_4) O_6$. Abgekühlte Methylsalicylsäure wird mit rauchender Salpetersäure behandelt und die krystallinische Masse aus heissem Weingeist umkrystallisirt.

Feine, gelbliche Nadeln, welche sich kaum in Wasser, leicht in kochendem Alkohol lösen, bei 90° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. — Von Kali und Natron wird die Methylnitrosalicylsäure leicht gelöst, beim Kochen damit entstehen Holzgeist und Nitrosalicylsäure; Ammoniak bildet Nitrosalicylamid.

Wird sie mit etwas überschüssiger, rauchender Salpetersäure gelinde erwärmt, so scheiden sich Oeltropfen aus, die beim Erkalten erstarren und aus heissem Wasser in langen, feinen Nadeln anschiessen und deren Zusammensetzung $C_7 H_4 (C H_3) (N O_4) O_6$, $C_7 H_3 (C H_3) (N O_4)_2 O_6$ ist.

Bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure entsteht Pikrinsäure.

Aethylnitrosalicylsäure $C_7 H_4 (C_2 H_5) (N O_4) O_6$. Rauchende Salpetersäure wird allmälig zu kalt gehaltener Aethylsalicylsäure gefügt, mit Wasser das Product aus der salpetersauren Lösung gefällt und aus Weingeist umkrystallisirt.

Gelbliche Nadeln, die sich gegen Kali und Ammoniak wie die Methylnitrosalicylsäure verhalten.

§. 915. Binitrosalicylsäure $C_7 H_4 (N O_4)_2 O_6$. Sie wird durch Zersetzung der Methylbinitrosalicylsäure mit Kali oder bei Digestion des wässrigen Extractes einiger Pappeln (Populus balsamifera und nigra) erhalten.

Seidenglänzende, fast farblose Nadeln oder kleine harte Prismen, die sich leicht in Alkohol, Aether und reinem Wasser, aber wenig in Salzsäure oder Schwefelsäure haltendem Wasser lösen, in gelinder Wärme schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren.

Von concentrirter Salpetersäure wird die Binitrosalicylsäure in Pikrinsäure, von Salzsäure und chlorsaurem Kali in Chloranil, von Chlorkalk beim Kochen in Chlorpikrin verwandelt.

Sie färbt die Haut gelb und giebt mit Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung.

Die Salze explodiren beim Erhitzen.

Binitrosalicylsaures Ammoniak $C_7 H_3 (N H_4) (N O_4)_2 O_6$. Kleine gelbe Nadeln.

Binitrosalicylsaures Kali $C_7 H_2 K_2 (N O_4)_2 O_6 + aq.$, wird durch Zersetzung der Methylbinitrosalicylsäure mit Kali erhalten und krystallisirt in rothen, zu Sternen vereinigten Nadeln; werden dieselben mit verdünnter Salpetersäure gekocht, so bildet sich ein gelbes Krystallpulver $C_7 H_3 K (N O_4)_2 O_6$, das in kaltem Wasser wenig löslich ist und erst durch anhaltendes Kochen mit überschüssiger Salzsäure zersetzt wird.

Binitrosalicylsaures Natron. Kleine gelbe Nadeln, in Wasser wenig löslich.

Binitrosalicylsaurer Baryt $C_7 H_{14} Ba (N O_4)_2 O_6$. Zu einer heissen wässrigen Lösung der Säure setzt man so lange Barytwasser, bis ein bleibender Niederschlag sich zeigt; beim Erkalten schiessen körnige Krystalle an. Setzt

man überschüssiges Barytwasser zur Säure, so fällt ein krystallinischer, in kochendem Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag $\text{€}_7 \text{H}_2 \text{Ba}_2 (\text{N} O_4)_2 O_6 + aq$.

Binitrosalicylsaures Bleioxyd ist schwer löslich.

Binitrosalicylsaures Silberoxyd $\text{€}_7 \text{H}_3 \text{Ag} (\text{N} O_4)_2 O_6$. Kleine krystallinische Körner.

§. 916. Methylbinitrosalicylsäure $\text{€}_7 \text{H}_3 (\text{€H}_3)(\text{N} O_4)_2 O_6$. In ein abgekühltes Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure tropft man Methylsalicylsäure, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus kochendem Weingeist um. In der Mutterlauge bleibt Methyltrinitrosalicylsäure, $\text{€}_7 \text{H}_2 (\text{€ H}_3) (\text{N} O_4)_3 O_6$, die daraus in gelblichen Tafeln krystallisirt.

Gelbliche Schuppen, zwischen 124° und 125° schmelzend, bei vorsichtigem Erhitzen sublimirend, bei raschem Erhitzen verpuffend. — Von concentrirter Schwefelsäure wird die Methylbinitrosalicylsäure in gelinder Wärme gelöst und von Wasser wieder unverändert gefällt; beim Erwärmen auf 75° — 80° tritt lebhafte Kohlensäureentwickelung ein und auf Zusatz von Wasser scheiden sich gelbe Nadeln ab; über 100° erwärmt tritt Verkohlung ein.

Kochende Salpetersäure verwandelt sie in Pikrinsäure; Königswasser löst sie in gelinder Wärme und beim Erkalten scheiden sich gelbliche Nadeln ab.

Von kochender concentrirter Kalilauge wird sie in Holzgeist und Binitrosalicylsäure verwandelt; mit verdünnteren Alkalien bildet sie in der Kälte Salze.

Methylbinitrosalicylsaures Ammoniak $\text{€}_7 \text{H}_2 (\text{N H}_4) (\text{€ H}_3) (\text{N} O_4)_2 O_6$. In kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln.

Methylbinitrosalicylsaures Silberoxyd $\text{€}_7 \text{H}_2 \text{Ag} (\text{€H}_3) (\text{N} O_4)_2 O_6$. Schön gelbes Pulver, welches durch Silberlösung aus der verdünnten Lösung des vorigen Salzes gefällt wird.

Aethylbinitrosalicylsäure $\text{€}_7 \text{H}_3 (\text{€}_2 \text{H}_5) (\text{N} O_4)_2 O_6$.

Aethylsalicylsäure behandelt man mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure oder leitet durch eine kochende Lösung der Binitrosalicylsäure in absolutem Alkohol Salzsäuregas.

Gelbliche Schuppen oder kleine Tafeln, etwas in Wasser, mehr in kochendem Weingeist löslich. Sie schmelzen leicht und bilden mit den Alkalien krystallisirende Verbindungen.

Salicylsäureanhydrid $\text{€}_{14} \text{H}_{10} O_{10}$.

§. 917. Es wird durch Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf salicylsaures Natron dargestellt und erscheint als eine zähe Masse, die aus heissem Alkohol und Aether sich ölförmig abscheidet und von kochendem Wasser in Salicylsäure verwandelt wird.

Bei Behandlung mit kochendem Alkohol bleibt ein weisser, amorpher, pulveriger Körper zurück, das Salicylid $\text{€}_{14} \text{H}_8 O_8$; *) es ist un-

*) Dieses wäre das Anhydrid der zweibasisch angenommenen Salicylsäure: $\text{€}_7 \text{H}_4 O_4$ (§. 891).

löslich in kochendem Aether und wenig löslich in kochendem Alkohol, wird von kochendem Wasser und heissen Lösungen der kohlensauren Alkalien nicht angegriffen, jedoch von kochendem Ammoniak und von Kalilauge, womit salicylsaure Salze entstehen; in der Wärme schmilzt es und erstarrt wieder zu einer durchscheinenden Masse.

Da bei Darstellung des Salicylsäureanhydrids immer Salzsäure auftritt, so lässt sich die Bildung des Salicylids durch folgende Formel erklären:

$$4\,C_7H_5NaO_6 + PCl_3O_2 = \underset{\text{Salicylid}}{C_{14}H_8O_8} + \underset{\text{Salicylsäureanhydrid.}}{C_{14}H_{10}O_{10}} + NaCl + 2\,HCl + PNa_3O_8$$

Salicylsaures Natron.

§. 918. Acetyl-Salicylanhydrid $C_9H_8O_8$ $\left[\begin{matrix}C_7H_5O_4\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2\Big]$. Acetylchlorür wirkt heftig auf salicylsaures Natron ein; die Mischung wird erst flüssig, gleich darauf fest, löst sich aber mit Aufbrausen in verdünnter Sodalösung, indem wieder essigsaures und salicylsaures Salz entstehen.

§. 919. Benzoyl-Salicylanhydrid $C_{14}H_{10}O_8$ $\left[\begin{matrix}C_7H_5O_4\\C_7H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2\Big]$. Man lässt auf salicylsaures Natron Benzoylchlorür einwirken. — Es ist eine zähe Masse, die von heissem Wasser rasch in Benzoesäure und Salicylsäure zerlegt wird; in Aether ist sie löslich. — Bei der Destillation zerfällt sie in Kohlensäure und Benzoesäure-Phenyläther (§. 831):

$$\underset{\text{Benzoyl-Salicylanhydrid.}}{C_{14}H_{10}O_8} = CO_4 + \underset{\text{Benzoesäure-Phenyläther.}}{C_{13}H_{10}O_4}$$

Bei der Destillation eines Gemisches gleicher Aeq. Salicylsäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid wird kein Benzoesäure-Phenyläther erhalten.

Salicylchlorür $C_7H_5O_4, Cl$.

§. 920. Methylsalicylsäure (oder Salicylsäure) bringt man mit Phosphorchlorid zusammen und erhitzt bis auf höchstens 200°: es geht sehr wenig Phosphoroxychlorid über und der Rückstand enthält Salicylchlorür und andere Verbindungen.

Im reinen Zustande ist das Salicylchlorür unbekannt. Unterwirft man das bei Einwirkung des Phosphorchlorids erhaltene Product der Destillation, so geht ein Gemenge von Salicylchlorür und Chlorbenzoylchlorür (§. 854) *)

*) Das Chlorbenzoylchlorür hat die Zusammensetzung des Chlorürs des zweibasischen Radicals Salicyl = $\left.\begin{matrix}C_7H_4O_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$; wäre es aber diese Verbindung, so müsste es mit Wasser sich in Salicylsäure und Salzsäure zerlegen.

über, welches mit Wasser Salicylsäure und Chlorbenzoesäure liefert. Giesst man auf das nicht destillirte, sondern nur auf 200° erwärmte Gemisch Holzgeist, Weingeist oder Amylalkohol, so wird Salzsäure entwickelt und bei der Destillation geht Methyl-, Aethyl- oder Amylsalicylsäure über. — Bei Behandlung desselben mit kohlensaurem Ammoniak soll salicylsaures Ammoniak (Salicylamid?) entstehen.

Salicylamid $\mathrm{C_7H_7NO_4}$ *).

§. 921. Methylsalicylsäure mischt man mit dem 5 bis 6fachen Vol. concentrirtem Ammoniak, lässt stehen, bis vollständige Lösung eingetreten ist, verdunstet zur Trockne, unterwirft den Rückstand der Destillation und krystallisirt das Destillat aus Aether um.

Lange, gelbliche Nadeln, aromatisch riechend, unzersetzt flüchtig, kaum in kaltem, leichter in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich; die Lösungen reagiren sauer. — Leitet man die Dämpfe des Salicylamids über erhitzten Kalk, so wird Kohle abgeschieden und Ammoniak, Phenylalkohol und Anilin gebildet.

Rauchende Salpetersäure verwandelt es in Nitrosalicylamid; Chlor und Brom wirken ebenfalls ein.

Benzoyl-Salicylamid $\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_7H_5O_4}\\\mathrm{C_7H_5O_2}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right.$. Salicylamid erhitzt man mit Benzoylchlorür und krystallisirt das Product aus kochendem Alkohol um. — Aus kleinen Nadeln zusammengesetzte Flocken, die sich in Ammoniak lösen und daraus unverändert abscheiden; diese Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag $\left[\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_7H_5O_4}\\\mathrm{C_7H_5O_2}\\\mathrm{Ag}\end{matrix}\right.\right]$ und wird durch Bleizucker gelb, durch Kupfervitriol blau gefällt. Das Benzoylsalicylamid bleibt nach dem Schmelzen lange harzig und löst sich nicht mehr vollständig in Ammoniak, sondern lässt einen gelben, in Alkohol leicht löslichen und daraus in Nadeln krystallisirenden Rückstand. —

Benzoylchlorür wirkt auf das Benzoyl-Salicylamid und auf die Silberverbindung ein.

§. 922. Nitrosalicylamid $\mathrm{C_7H_6(NO_4)NO_4}$. — Man lässt auf Methylnitrosalicylsäure einige Wochen Ammoniak einwirken, verdunstet die Lösung, fällt mit einer Saure und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um.

Gelbe, glänzende Krystalle, zum Theil ohne Zersetzung flüchtig, in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether und in den Alkalien lös-

*) Mit dem Salicylamid ist die Anthranilsäure isomerisch, welche die Aminsäure der zweibasischen Salicylsäure sein könnte:

$$\underbrace{\mathrm{C_7H_7NO_4}}_{\text{Anthranilsäure}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}\mathrm{NH_2(C_7H_4O_2)}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}}_{\text{Salicylaminsäure}};$$

und in der That liefert sie mit salpetriger Säure behandelt Salicylsäure.

lich; aus den Lösungen in Alkalien wird es durch Säuren wieder gefällt.

Salicylursäure $C_9 H_9 NO_8$.

§. 923. Der nach dem Genuss der Salicylsäure gelassene Harn wird durch Verdunstung concentrirt, mit Salzsäure angesäuert, mit Aether geschüttelt und der abgehobene Aether verdunstet; der aus Salicylsäure und Salicylursäure bestehende Rückstand wird in heisser wässriger Lösung mit Thierkohle entfärbt und die Salicylsäure aus der wieder gewonnenen Krystallmasse durch Erhitzen im Luftstrom auf 140° — 150° absublimirt.

Feine, glänzende, aus wässriger Lösung concentrisch gruppirte Krystallnadeln, die in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser, in Weingeist und Aether leicht löslich sind, bei 160° schmelzen, zwischen 160° und 170° braun werden und ein Sublimat von Salicylsäure geben. — Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure zerfallen sie in Salicylsäure und Glycocoll; beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser entsteht kein salicylsaurer Baryt; mit Wasser und Bleisuperoxyd gekocht wird dieses entfärbt und beim Erkalten scheiden sich kleine glänzende Krystalle aus.

Die Salicylursäure treibt Kohlensäure aus und färbt Eisenoxydsalze violett.

Salicylursaurer Baryt. Grosse harte Säulen, wenig in kaltem Wasser löslich.

Salicylursaurer Kalk. Die Säure mit kohlensaurem Kalk gekocht, scheidet beim Erkalten Nadeln aus. Wird Kalkmilch zur erwärmten wässrigen Lösung der Säure gesetzt, so erstarrt dieselbe plötzlich zu einer aus glänzenden Blättchen bestehenden Masse, die in kochendem Wasser unlöslich ist.

Oxybenzoesäure $C_7 H_6 O_6$.

(Isomerisch mit Salicylsäure).

§. 924. Durch die heisse wässrige Lösung der Benzaminsäure wird salpetrige Säure geleitet, so lange sich Stickgas entwickelt.

Aus heissem Weingeist oder Wasser scheidet sich die Säure als farbloses oder gelbliches Krystallpulver aus; sie verflüchtigt sich schon mit den Wasserdämpfen, schmilzt in höherer Temperatur und destillirt unverändert, giebt aber bei raschem Erhitzen oder mit Kalkhydrat geglüht, Kohlensäure und Phenylalkohol. Von Salpetersäure wird sie schon in der Kälte in Nitrooxybenzoesäure verwandelt.

Die Oxybenzoesäure treibt die Kohlensäure aus, färbt Eisenoxydsalze nicht, giebt mit den Alkalien leicht lösliche, schwierig krystallisirbare, mit den alkalischen Erden schwerer lösliche, in Nadeln krystallisirende Salze; die Metallsalze sind unlöslich in Wasser.

Das Bleisalz $C_7 H_5 Pb O_6$ ist farblos.

§. 925. Nitrooxybenzoesäure $C_7 H_5 (NO_4) O_6$. Aus heissem Wasser schiesst sie in schönen gelben rhombischen Krystallen an, deren Lösung gelb gefärbt ist; bei Einwirkung starker Salpetersäure entstehen Substitutionsproducte mit 2 und 3 Aeq. NO_4; Schwefelammonium wirkt auf diese ein, es scheidet sich Schwefel aus und bildet sich wahrscheinlich Amidoxybenzoesäure.

Nitrooxybenzoesaures Kali $C_7 H_5 K (NO_4) O_6$ krystallisirt leicht und zersetzt sich in der Hitze mit schwacher Verpuffung.

Saligenin $C_7 H_8 O_4$ $\left[\begin{matrix} C_7 H_7 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 ?\right]$

(Alkohol der Salicylsäure ?).

§. 926. Es wird aus dem Salicin (§. 929) dargestellt, welches das Glucosid des Salicins ist.

Man übergiesst 50 Thl. pulverisirtes Salicin mit 200 Thl. Wasser und fügt 3 Thl. Emulsin hinzu; die Mischung lässt man an einem 40° warmen Orte etwa 12 Stunden stehen, filtrirt von den ausgeschiedenen Krystallen des Saligenins und schüttelt das Filtrat mit Aether, der das noch gelöste Saligenin auszieht und beim Verdunsten zurücklässt; zur Reinigung krystallisirt man aus wenig kochendem Wasser um.

Farblose Tafeln oder Rhomboëder, die in 15 Thl. Wasser von 220°, in heissem Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Die Lösung lenkt die Polarisationsebene nicht ab. Sie verflüchtigen sich neben Schwefelsäure stehend schon bei gewöhnlicher Temperatur, schmelzen bei 82°, sublimiren bei 100° noch unzersetzt, entwickeln aber in höherer Temperatur Wasser und Salicylaldehyd und verwandeln sich zuletzt in eine harzige Masse (Saliretin).

Von verdünnten Säuren wird Saligenin in Saliretin verwandelt; verdünnte Salpetersäure oxydirt es zu Salicylaldehyd, mit concentrirter entsteht Pikrinsäure; Salicylaldehyd entsteht auch aus dem Saligenin durch Einwirkung der Chromsäure, des Silberoxyds und beim Zusammenreiben mit Platinschwarz:

$$\underset{\text{Saligenin}}{C_7 H_8 O_4} + 2\,O = \underset{\text{Salicylaldehyd}}{C_7 H_6 O_4} + 2\,HO.$$

Mit Kalihydrat geschmolzen, entsteht unter Wasserstoffentwickelung salicylsaures Kali:

$$\underset{\text{Saligenin}}{C_7 H_8 O_4} + KHO_2 = \underset{\text{Salicylsaures Kali.}}{C_7 H_5 KO_6} + 4\,H$$

Ammoniak löst das Saligenin und die Lösung färbt sich an der Luft grün.

Chlor verwandelt es erst in eine harzige Masse, die allmälig krystallinisch wird; überschüssiges Chlor bildet Trichlorphenylalkohol. Aehnlich wirkt Brom.

Acetylchlorür und Benzoylchlorür entwickeln mit Heftigkeit Salzsäure und bilden eigenthümliche Verbindungen.

Die wässrige Lösung des Saligenins giebt nur mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag; von Eisenchlorür wird sie indigblau gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Saligenin intensiv roth.

§. 927. Saliretin $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Es entsteht beim Kochen des Saligenins (oder Salicins) mit verdünnten Säuren:

$$2\,\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4 = \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4 + 4\,\text{HO}.$$
Saligenin Saliretin.

Es ist eine weisse oder gelbliche harzige Masse, löslich in Alkohol, Aether, concentrirter Essigsäure und Kalilauge, nicht löslich in Wasser und Ammoniak; von concentrirter Schwefelsäure wird es roth gefärbt, concentrirte Salpetersäure verwandelt es beim Kochen in Pikrinsäure; bei trockner Destillation giebt es Wasser, Phenylalkohol und hinterlässt Kohle.

§. 928. Chlorsaligenin $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}\,\text{O}_4$. Chlorsalicin wird durch Emulsin zerlegt. — Es krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen dem Saligenin ähnlichen Tafeln, die sich in Aether und Alkohol lösen, von verdünnten Säuren in ein Harz (Chlorsaliretin?) verwandelt und von concentrirter Schwefelsäure grün gefärbt werden.

Bichlorsaligenin $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_4$ und Trichlorsaligenin $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_4$ sind wahrscheinlich die durch Zerlegung der entsprechenden Salicinverbindungen mit Emulsin enstehenden Produkte.

§. 929. Salicin $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_{14}$. Es findet sich in der Rinde der Weiden und Pappeln, im Castoreum und wahrscheinlich in den Pflanzen, welche bei der Destillation Salicylaldehyd liefern (z. B. Spiraearten). — Weidenrinden werden mit heissem Wasser auszezogen, der Extract wird concentrirt, 24 Stunden mit Bleioxyd digerirt und das Filtrat zum Syrup verdunstet. Das nach einigen Tagen angeschossene Salicin reinigt man durch Umkrystallisiren.

Weisse Blättchen, in heissem Wasser sehr leicht, auch in kaltem Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslich; die Lösung schmeckt bitter, reagirt nicht auf Pflanzenfarben und lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Das Salicin schmilzt bei 120° und zersetzt sich erst über 200°, wobei Salicylaldehyd und brenzliche Producte auftreten.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es roth gefärbt und es scheint eine eigenthümliche Säure zu entstehen; beim Erwärmen bildet sich eine harzige Masse.

Emulsin zerlegt das Salicin in Saligenin und Zucker:

$$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_{14} + 2\,\text{HO} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{12} + \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4;$$
Salicin. Zucker. Saligenin.

Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure wirken in gelinder Wärme ebenso, beim Kochen entsteht Saliretin. Verdünnte Salpetersäure bildet damit in der Kälte Helicin. (§. 931.)

$$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_{14} + \text{O}_2 = 2\,\text{HO} + \text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_{14}.$$
Salicin. Helicin.

Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht erst Salicylaldehyd, bei fortgesetztem Kochen Nitrosalicylsäure und zuletzt Pikrinsäure.

Mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, bilden sich Kohlensäure und Ameisensäure, mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure entsteht ausserdem Salicylaldehyd. Bleisuperoxd bildet Ameisensäure.

Kochende Kalilauge löst das Salicin ohne Zersetzung, schmelzendes Kalihydrat entwickelt Wasserstoff und bildet oxalsaures und salicylsaures Salz. Bei Destillation mit gebranntem Kalk gehen Phenylalkohol und Salicylaldehyd über.

Mit Chlor entstehen Chlorsalicin, Bichlorsalicin und Trichlorsalicin, mit Salzsäure und chlorsaurem Kali wird Chloranil erhalten.

Die wässrige Lösung des Salicins wird nicht durch Leim, Gerbsäure, neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd gefällt. — Versetzt man aber eine schwach ammoniakalische, heisse Lösung des Salicins mit essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein Niederschlag.

§. 930. Chlorsalicin $C_{13}H_{17}ClO_{14} + 4$ aq. Trocknes Salicin oder die wässerige Lösung wird mit Chlor behandelt und das Produkt mit Aether gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Lange, seidenglänzende Nadeln, in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslich; beim Erhitzen verlieren sie erst ihr Krystallwasser und schmelzen dann. Mit Emulsin zerfallen sie in Zucker und Chlorsaligenin, concentrirte Schwefelsäure löst sie mit röthlicher Farbe, beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht ein Harz (Chlorsaliretin).

Bichlorsalicin $C_{13}H_{16}Cl_2O_{14} + 2$ aq. Vorige Verbindung wird der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt. Lange, weisse, seidenglänzende Nadeln, kaum in kaltem Wasser und in Aether, wenig in kochendem Wasser, ziemlich in Alkohol löslich. — Bei trockner Destillation liefern sie ausser andern Produkten Chlorsalicylaldehyd; gegen verdünnte Säuren und Emulsin verhalten sie sich wie vorige Verbindung.

Trichlorsalicin $C_{13}H_{15}Cl_3O_{14} + 2$ aq. Chlor wird durch heisses Wasser geleitet, in welchem Bichlorsalicin vertheilt ist; man legt zugleich Marmorstückchen hinein, um die entstehende Salzsäure zu binden. Das gelbliche krystallinische Pulver wird mit Aether gewaschen und aus heissem verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Kleine, gelbliche Nadeln, bei 100° das Krystallwasser verlierend, über 100° sich zersetzend und durch Emulsin sehr schwierig zerlegt werdend.

§. 931. Helicin $C_{13}H_{16}O_{14}$ (Glucosid des Salicylaldehyds). Es entsteht durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Salicin. (§. 929.) In einem offenen Gefässe lässt man eine Mischung von 1 Theil Salicin mit 10 Th. verdünnter Salpetersäure stehen; nach etwa 24 Stunden ist eine klare gelbe Lösung entstanden, aus der sich bald Krystalle von Helicin absetzen, die man herausnimmt und mit Wasser abwäscht. — Zugleich mit dem Helicin entsteht Salicylaldehyd und häufig Nitrosalicylsäure.

Kleine, weisse Nadeln, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser

und in Alkohol, aber nicht in Aether löslich. Bei 100° verlieren sie Krystallwasser ($^3/_2$ Aeq.?), schmelzen bei 175° und entwickeln in höherer Temperatur Salicylaldehyd. Von Emulsin und Hefe und von kochenden verdünnten Säuren wird das Helicin in Zucker und Salicylaldehyd zerlegt:

$$\underset{\text{Helicin.}}{C_{13} H_{16} O_{14}} + 2\,HO = \underset{\text{Salicylaldehyd.}}{C_7 H_6 O_4} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6 H_{12} O_{12}}.$$

Kochende Kalilauge bildet salicyligsaures Kali. Concentrirte Schwefelsäure löst es und Wasser fällt aus der Lösung Salicylaldehyd.

§. 932. **Chlorhelicin** $C_{13} H_{15} Cl O_{14}$. Chlorgas wird von Helicin, das mit Wasser zum Brei angerührt ist, aufgenommen und es entsteht eine kleisterartige Masse, die nach dem Auspressen aus heissem Wasser umkrystallisirt wird.

Kleine, weisse Nadeln oder kleisterartige Masse, gegen Säuren, Kali und Emulsin sich wie das Helicin verhaltend, nur statt Salicylaldehyd Chlorsalicylaldehyd liefernd.

Wird durch die weingeistige Lösung des Helicins Chlor geleitet, so fällt eine körnige, weisse, dem Chlorhelicin isomerische Substanz, die nicht in Wasser, kaum in Alkohol löslich ist und mit Säuren, Alkalien oder Emulsin behandelt weder Zucker noch Chlorsalicylaldehyd liefert.

933. **Bromhelicin** $C_{13} H_{15} Br O_{14} + 2$ aq. Es wird wie das Chlorhelicin dargestellt. Kleisterartige Masse, zu einem weissen, amorphen Pulver austrocknend; die Eigenschaften sind wie beim Chlorhelicin.

§. 934. **Helicoidin** $C_{26} H_{34} O_{28} + 3$ aq. Bei der Behandlung des Salicins mit sehr verdünnter Salpetersäure entsteht zuweilen statt des Helicins eine aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirende Verbindung, die mit Emulsin ausser Zucker und Salicylaldehyd noch Saligenin liefert und deshalb als eine Verbindung des Helicins mit Salicin betrachtet werden kann:

$$\underset{\text{Helicoidin.}}{C_{26} H_{34} O_{28}} = \underset{\text{Helicin.}}{C_{13} H_{16} O_{14}} + \underset{\text{Salicin.}}{C_{13} H_{18} O_{14}}$$

Säuren zerlegen sie in Zucker, Salicylaldehyd und Saliretin.

Populin (Benzoylsalicin) $C_{20} H_{22} O_{16} + 4$ aq. $[C_{13} H_{17} (C_7 H_5 O_2) O_{14} + 4$ aq.$]$

§. 935. In der Rinde und den Blättern der Zitterpappel (Populus tremula) und wahrscheinlich auch andrer Pappeln findet sich dieser Stoff. — Man zieht die Rinde oder Blätter mit heissem Wasser aus, fällt den Auszug mit basisch essigsaurem Bleioxyd, verdunstet das Filtrat zur Syrupsconsistenz und krystallisirt das sich ausscheidende Populin aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle um.

Feine, farblose, seidenglänzende Nadeln, süss schmeckend, in 1896 Thl. kaltem, in 70 Thl. kochendem und leichter in kochendem Alkohol und in concentrirter Essigsäure und anderen Säuren löslich. — Bei 100° verliert das Populin sein Krystallwasser, schmilzt bei 180°, bräunt sich bei etwa 220° und liefert bei trockner Destillation ein bald erstarrendes Benzoesäure haltendes Oel. Emulsin wirkt nicht darauf ein.

Verdünnte Säuren zerlegen es in der Siedhitze in Benzoesäure, Saliretin und Zucker; mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt geht Salicylaldehyd über; beim Kochen mit Salpetersäure entstehen Nitrobenzoesäure, Pikrinsäure und Oxalsäure, kalte Salpetersäure verwandelt es in Benzohelicin.

Kochendes Barytwasser zerlegt es in Benzoesäure und Salicin.

$$C_{20}H_{22}O_{16} + 2HO = C_7H_6O_4 + C_{13}H_{18}O_{14}.$$

Populin — Benzoesäure — Salicin

Mit weingeistigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt entstehen Salicin, Benzoeäther und Benzamid.

§. 936. Benzoylhelicin $C_{20}H_{20}O_{16}$ $[C_{13}H_{15}(C_7H_5O_2)O_{14}]$. Populin wird in kalter Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. gelöst. — Seidenglänzende Nadelbüschel, die beim Kochen mit Magnesia in Helicin und Benzoesäure, von Säuren und Alkalien in Benzoesäure, Salicylaldehyd und Zucker zerlegt werden:

$$C_{20}H_{20}O_{16} + 4HO = C_7H_6O_4 + C_7H_6O_4 + C_6H_{12}O_{12}$$

Benzoylsalicin — Benzoesäure — Salicylaldehyd — Zucker.

Von Emulsin wird es nicht angegriffen.

Cumarin $C_9H_6O_4$.

§. 937. Diese Substanz ist in den Tonkabohnen, in Melilotus officinalis, Asperula odorata, Authoxanthum odoratum und Angraecum fragrans gefunden worden. — Tonkabohnen zieht man mit Weingeist aus, verdunstet den Auszug und reinigt das aus dem Rückstande sich abscheidende Cumarin durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle.

Farblose, harte kleine Blättchen oder grössere Prismen, die angenehm aromatisch riechen, in kaltem Wasser kaum, in heissem reichlich löslich sind, bei 50° schmelzen und bei 270° ohne merkliche Zersetzung sieden. —

Verdünnte Säuren greifen selbst in der Siedhitze das Cumarin nicht an, concentrirte Schwefelsäure verkohlt es sogleich, concentrirte Salpetersäure bildet erst Nitrocumarin und bei anhaltendem Kochen Pikrinsäure.

Kalilauge löst es unverändert, sehr concentrirte Kalilauge verwandelt es beim Erhitzen in Cumarinsäure,

$$C_9H_6O_4 + 2HO = C_9H_8O_6;$$

Cumarin — Cumarinsäure

welche beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwickelung in Salicylsäure und wahrscheinlich in Essigsäure übergeführt wird:

$$\underset{\text{Cumarinsäure}}{C_9 H_8 O_6} + 4 HO = \underset{\text{Salicylsäure}}{C_7 H_6 O_6} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_4 H_4 O_4} + 2 H$$

Chlor und Brom bilden mit dem Cumarin weisse, krystallisirbare Producte, weingeistige Jodlösung verwandelt es in bronzefarbene Krystalle.

Bleizucker fällt das Cumarin nicht. Mit Antimonchlorid entwickelt es Salzsäure und es entsteht eine krystallinische Masse.

§. 938. Nitrocumarin $C_9 H_5 (NO_4) O_4$. **Cumarin wird in kleinen Mengen in rauchende Salpetersäure gebracht, mit Wasser das Nitrocumarin gefällt und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.**

Kleine, weisse, seidenglänzende Nadeln, die bei 170° schmelzen und unzersetzt sublimiren. — Von Kalilauge werden sie mit rother Farbe gelöst, von Säuren wieder unverändert gefällt, auch weingeistiges Kali scheint sie beim Kochen nicht anzugreifen. — Von Ammoniak wird das Nitrocumarin gelöst und Bleizucker und salpetersaures Silberoxyd bringen in der Lösung gelbe Niederschläge hervor.

Schwefelammonium, unterphosphorigsaures Kali, Wasserstoff im Entstehungsmomente und andere Reductionsmittel geben keine bestimmt charakterisirte Producte; aber Eisenfeile und Essigsäure reduciren es zu Cumaramin.

§. 939. Cumaramin $C_9 H_7 NO_4$. **Beim Zusammenbringen von Nitrocumarin mit Eisenfeile und Essigsäure findet bald Einwirkung statt; man lässt die Substanzen 24 Stunden mit einander in Berührung, filtrirt heiss und reinigt die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser.**

Röthlichgelbe, prismatische Nadeln, die in Alkohol und Wasser in der Siedhitze leicht, in der Kälte wenig, in Aether nicht löslich sind, zwischen 168° und 170° schmelzen, bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren und bei raschem Erhitzen in Form eines schweren, zu gelben Krystallen erstarrenden Oels übergehen, welches durch ein dem Anilin ähnlich riechendes Oel verunreinigt ist. Siedende Kalilauge zersetzt das Cumaramin rasch.

Salzsaures Cumaramin. Leicht lösliche Blättchen, aus deren Lösung Ammoniak das Cumaramin abscheidet. Platinchlorid bringt darin einen gelben krystallinischen Niederschlag hervor $C_9 H_7 NO_4, HCl, PtCl_2$.

§. 940. Cumarinsäure $C_9 H_8 O_6$. **Cumarin wird mit concentrirter Kalilauge gekocht und mit Salzsäure die Cumarinsäure gefällt.**

Glänzende Blättchen, welche in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, bei etwa 190° schmelzen und bei der Destillation sich zersetzen. Mit Kalihydrat geschmolzen geht die Cu-

marinsäure unter Wasserstoffentwickelung in Salicylsäure über (§. 937). Sie treibt die Kohlensäure aus; Eisenchlorid wird nicht von ihr violett gefärbt.

Cumarinsaures Bleioxyd ist ein weisser Niederschlag.

Cumarinsaures Silberoxyd $C_9 H_7 Ag O_6$. Gelber pulveriger Niederschlag; aus einer überschüssiges Ammoniak enthaltenden Lösung scheidet er sich orangefarben und flockig ab.

Anisylgruppe.

§. 941. Das Radical Anisyl $C_8 H_7 O_4$ ist dem Salicyl homolog und lässt sich betrachten als Salicyl, in welchem 1 Aeq. H durch Methyl vertreten ist $C_7 H_4 (C H_3) O_4$.

Die Anissäure ist der Methylsalicylsäure isomerisch und liefert wie diese beim Erhitzen mit Baryt Phenylmethyläther.

Die wichtigsten Verbindungen des Anisyls sind:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ Typus; $\left.\begin{matrix}C_8 H_7 O_4\\H\end{matrix}\right\}$ Anisaldehyd, Anisylige Säure.

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O_2$; Typus; $\left.\begin{matrix}C_8 H_7 O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2$; Anissäure; $\left.\begin{matrix}C_8 H_7 O_4\\C_2 H_5\end{matrix}\right\} O_2$. Anissäure-Aethyläther.

$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$; Typus; $\left.\begin{matrix}C_8 H_7 O_4\\Cl\end{matrix}\right\}$; Anisychlorür; $\left.\begin{matrix}C_8 H_7 O_4\\Br\end{matrix}\right\}$. Anisylbromür.

$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$; Typus; $N\left\{\begin{matrix}C_8 H_7 O_4\\H\\H\end{matrix}\right.$ Anisamid.

Anisaldehyd, Anisylige Säure $C_8 H_8 O_4$.

§. 942. Er bildet sich bei Behandlung des Anisöls (Pimpinella Anisum), Sternanisöls (Illicium anisatum), Fenchelöls (Anethum foenicu-

lum) und Esdragonöls (Artemisia Dracunculus) mit verdünnter Salpetersäure:

$$\underset{\text{Anisöl}}{C_{10}H_{12}O_2} + 12\,O = \underset{\text{Anisaldehyd}}{C_8H_8O_4} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_8} + 2\,HO$$

und bei Destillation des anissauren Kalkes mit ameisensaurem Kalk:

$$\underset{\text{Anissaurer Kalk}}{C_8H_7CaO_6} + \underset{\text{Ameisensaurer Kalk}}{C\,H\,CaO_4} = \underset{\text{Kohlensaurer Kalk}}{C\,Ca_2O_6} + \underset{\text{Anisaldehyd.}}{C_8H_8O_4}$$

Man erhitzt eines der angegebenen Oele mit verdünnter Salpetersäure in einer Retorte so lange, bis es eine braune Farbe angenommen hat und in der Säure untersinkt, giesst die Säure dann ab, wäscht das Oel einigemal mit Wasser und erwärmt es mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natron; die noch warme Lösung wird durch Filtration vom Oel getrennt und liefert beim Erkalten Krystalle von schwefligsaurem Anisaldehyd-Natrium, welche man mit einer verdünnten Säure zersetzt. — Das Oel liefert bei wiederholten Behandlungen mit heisser, verdünnter Salpetersäure noch mehr Anisaldehyd.*)

Bernsteinfarbene, aromatisch riechende Flüssigkeit, von 1,09 spec. Gew., die bei 253° — 255° siedet, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. — Concentrirte Schwefelsäure löst den Anisaldehyd mit rother Farbe, von Wasser wird er wieder gefällt. —

In Berührung mit der Luft und bei Behandlung mit verdünnter Salpetersäure entsteht Anissäure, rauchende Salpetersäure verwandelt ihn in ein krystallisirendes Product. —

Chlor und Brom bilden Substitutionsproducte. Phosphorchlorid wirkt heftig ein, bei der Destillation geht jedoch wenig Flüssigkeit über und der Rückstand wird schwarz.

Concentrirte Kalilauge löst den Anisaldehyd nur bei anhaltendem Kochen. — Kalihydrat verwandelt ihn unter Wasserstoffentwickelung in Anissäure. — Weingeistiges Kali zerlegt ihn in Anissäure und Anisalkohol (§. 954).

In längerer Berührung mit Ammoniak entsteht Anishydramid.

Mit den sauren schwefligsauren Alkalien geht der Anisaldehyd Verbindungen ein.

Die durch Einwirkung des Broms entstehende Verbindung, **Anisylbromür**, $C_8H_7O_4Br$, genannt, ist wahrscheinlich ein Bromsubstitutionsproduct des Anisaldehyds. Sie ist eine krystallinische Masse, aus Aether in weissen Nadeln krystallisirend, ohne Zersetzung flüchtig und durch concentrirte Kalilauge in Bromkalium und anissaures Kali zerlegt werdend.

*) Kocht man Sternanisöl mit sehr verdünnter Salpetersäure, so bildet sich anfangs nur wenig Anisaldehyd, dagegen eine in farblosen Tafeln krystallisirende und in Wasser leicht lösliche Säure, deren Natronsalz bei Behandlung mit saurem schwefligsaurem Kali in der oben angegebenen Weise in Krystallen erhalten wird. — Wahrscheinlich wird nicht nur aus Sternanisöl, sondern auch aus den andern Oelen diese Säure bei der ersten Einwirkung der Salpetersäure sich bilden.

§. 943. Schwefligsaures Anisaldehyd-Ammonium. In Wasser leicht lösliche krystallinische Verbindung, die sich beim Schütteln des Anisaldehyds mit saurem schwefligsaurem Ammoniak abscheidet.

Schwefligsaures Anisaldehyd-Kalium. Es entsteht aus saurem schwefligsaurem Kali und Anisaldehyd und wird aus schwachem Weingeist umkrystallisirt. In Wasser ist es leicht löslich und zerlegt sich beim Kochen der Lösung.

Schwefligsaures Anisaldehyd-Natrium $C_8H_7NaS_2O_8 + 2\,aq.$ Aus kochendem Alkohol schiesst es in glänzenden, farblosen Blättchen an, die in kaltem Wasser sich leicht lösen und von kochendem Wasser zersetzt werden. In den Lösungen der sauren schwefligsauren Alkalien ist diese Verbindung (wie auch die beiden vorigen) wenig löslich. — Ammoniak scheidet Oeltropfen ab, die bald zu Anishydramid erstarren. Brom und Jod zersetzen sie; überschüssiges Brom bildet in heissem Wasser schmelzende Nadeln (Bromanisaldehyd), welche sich mit sauren schwefligsauren Alkalien verbinden.

§. 944. Anishydramid $C_{24}H_{24}N_2O_6$. Anisaldehyd lässt man mit dem 4 bis 5fachen Vol. Ammoniak in einem verschlossenen Gefässe stehen.

$$\underset{\text{Anisaldehyd}}{3\,C_8H_8O_4} + 2\,NH_3 = \underset{\text{Anishydramid.}}{C_{24}H_{24}N_2O_6} + 6\,HO.$$

Harte, glänzende Prismen, die schmelzbar sind, sich nicht in Wasser, aber in heissem Alkohol und Aether lösen; auch von concentrirter Salzsäure werden sie in gelinder Wärme gelöst und scheiden sich beim Erkalten wieder ab.

Schwefelammonium verwandelt sie in ein weisses Pulver: Sulfanisaldehyd $C_8H_8S_2O_2$.

§. 945. Anisin $C_{24}H_{24}N_2O_6$. Das Anishydramid verwandelt sich in diese isomerische Verbindung bei zweistündigem Erhitzen auf 165° bis 170°. Man löst das Product in heissem Weingeist, fügt Salzsäure hinzu und zerlegt die beim Erkalten sich abscheidenden Nadeln mit Ammoniak oder Kali.

Das Anisin bildet farblose Prismen, die kaum in kochendem Wasser, wenig in Aether, mehr in Alkohol löslich sind und alkalisch reagiren.

Salzsaures Anisin $C_{24}H_{24}N_2O_6, HCl + 2\frac{1}{2}\,aq.$ (?). Farblose, glänzende Nadeln, wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich. Mit Platinchlorid entstehen gelbe, glänzende Blättchen, $C_{24}H_{24}N_2O_6, HCl, PtCl_2$, die in Weingeist wenig löslich sind.

Anissäure $C_8H_8O_6$.

§. 946. Man kocht eines der §. 942 erwähnten Oele anhaltend mit Salpetersäure von mittlerer Concentration, wäscht das Product mit Wasser, löst es

in Ammoniak, reinigt das anissaure Ammoniak durch mehrmaliges Umkrystallisiren, zerlegt die Lösung des Salzes mit einer Säure und kann die abgeschiedene Anissäure noch der Sublimation unterwerfen.

Farblose und geruchlose, oft sehr lange Nadeln, welche kaum in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, bei 175° schmelzen, in höherer Temperatur sublimiren und ohne Zersetzung destillirt werden können.

Bei Destillation mit kaustischem Baryt wird die Anissäure in Kohlensäure und Anisol zerlegt (§. 698):

$$\underset{\text{Anissäure}}{C_8 H_8 O_6} = C O_4 + \underset{\text{Anisol}}{C_7 H_8 O_2}.$$

Kochende concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in Nitranissäure; rauchende Salpetersäure bildet Binitranisol, Trinitranisol (§. 700) und Chrysanissäure (§. 701); mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt entsteht Trinitranisol.

Chlor und Brom führen sie in Chlor- und Bromanissäure über.

Phosphorchlorid bildet Anisylchlorür.

Anissaures Ammoniak $C_8 H_7 (N H_4) O_6$. Schöne, glänzende, grosse Tafeln, die an der Luft undurchsichtig werden.

Anissaures Kali. Tafeln.

Anissaures Natron. Nadeln.

Anissaurer Baryt. Nadeln oder Blättchen. Aus einer Mischung von anissaurem Ammoniak und Chlorbarium scheiden sich nach einiger Zeit Blättchen ab.

Anissaurer Strontian. Glänzende Blättchen.

Anissaurer Kalk. Chlorcalcium und anissaures Ammoniak in concentrirten Lösungen vermischt, geben sogleich einen Niederschlag, aus verdünnteren scheiden sich Nadeln und Blättchen ab.

Anissaure Thonerde. Feine Nadeln.

Anissaures Manganoxydul. Kleine Krystalle.

Anissaures Eisenoxyd. Gelber, aus mikroscopischen Nadeln bestehender Niederschlag.

Anissaures Zinkoxyd. Weisser Niederschlag.

Anissaures Kupferoxyd. Bläulicher Niederschlag.

Anissaures Bleioxyd $C_8 H_7 Pb O_6$. Weisser Niederschlag, aus kochendem Wasser in glänzenden Schuppen anschiessend.

Anissaures Silberoxyd $C_8 H_7 Ag O_6$. Weisser Niederschlag, aus kochendem Wasser in Nadeln oder Schuppen krystallisirend.

Anissaures Quecksilberoxydul oder Quecksilberoxyd sind weisse Niederschläge.

§. 947. Anissäure-Methyläther $C_9 H_{10} O_6$. Man destillirt 2 Thl. Holzgeist, 1 Thl. Anissäure und 1 Thl. Schwefelsäure; es geht ein Oel über, das bald zu Krystallen erstarrt, die man aus Weingeist oder Aether umkrystallisirt.

Weisse, glänzende Blättchen, dem Anisol ähnlich riechend, zwi-

schen 46° und 47° schmelzend, in höherer Temperatur unzersetzt destillirend, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösend.

Mit den Alkalien geht dieser Aether keine Verbindungen ein, sondern wird beim Kochen damit in Holzgeist und Anissäure zerlegt.

Chlor und Brom verwandeln ihn in Chlor- oder Bromanissäure-Methyläther. Rauchende Salpetersäure führt ihn in Nitranissäure-Methyläther über.

Anissäure-Aethyläther $C_{10} H_{12} O_6$. Durch die Lösung der Anissäure in erwärmtem absolutem Alkohol leitet man bis zur Sättigung Salzsäuregas und destillirt darauf; das zuletzt übergehende Oel wird mit Soda gewaschen und rectificirt.

Farblose, nach Anisöl riechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser und unlöslich darin, aber leicht löslich in Alkohol und Aether; sie siedet zwischen 250° und 255°.

An der Luft wird der Anissäureäther allmälig sauer. Kali zerlegt ihn beim Kochen in Alkohol und Anissäure.

Chlor und Brom verwandeln ihn in Chlor- und Bromanissäure-Aethyläther. Rauchende Salpetersäure bildet Nitranissäure-Aethyläther.

Mit Ammoniak längere Zeit in Berührung entstehen Krystalle, wahrscheinlich Anisamid.

§. 948. Chloranissäure $C_8 H_7 Cl O_6$. Chlor wird über geschmolzene Anissäure geleitet und das Product aus Weingeist umkrystallisirt.

Glänzende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, die bei etwa 176° schmelzen, dann sublimiren und unzersetzt destilliren.

Concentrirte Schwefelsäure löst sie in gelinder Wärme, Wasser fällt sie wieder aus der Lösung.

Chlor scheint sie selbst im Sonnenlicht nicht weiter zu verändern.

Das Ammoniak-, Kali- und Natronsalz sind löslich und krystallisirbar. Das Kalisalz liefert bei der trocknen Destillation ein Oel, wahrscheinlich Chloranisol.

Das Baryt-, Strontian- und Kalksalz sind krystallinische Niederschläge; das Blei- und Silbersalz weisse Niederschläge.

Chloranissäure-Methyläther $C_9 H_9 Cl O_6$. Krystallinische Verbindung, durch Einwirkung des Chlors aus Anissäure-Methyläther entstehend.

Chloranissäure-Aethyläther $C_{10} H_{11} Cl O_6$. Chlor wird durch eine Lösung der Chloranissäure in Alkohol geleitet oder Anissäure-Aethyläther mit Chlor behandelt. — Weisse, glänzende Nadeln.

§. 949. Bromanissäure $C_8 H_7 Br O_6$. Brom erhitzt sich heftig mit Anissäure; das Product wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Weisse, glänzende, geruchlose Nadeln, wenig in Wasser, leichter in Alkohol und Aether löslich; sie schmelzen bei 205⁰ und sind sublimirbar.

Mit Kalk destillirt zerfällt die Bromanissäure in Kohlensäure und Bromanisol.

Das Ammoniak-, Kali-, Natron-, Baryt-, Strontian-, Kalk-, Blei- und Silbersalz sind wie die entsprechenden chloranissauren Salze.

Bromanissäure-Methyläther $C_8 H_9 Br O_6$. Brom tropft man auf Anissäure-Methyläther, wäscht das Product und krystallisirt aus Weingeist um; oder man kocht Bromanissäure mit Holzgeist und Schwefelsäure, fällt mit Wasser den entstandenen Aether, der dann aus Weingeist umkrystallisirt wird. —

Farblose, leicht schmelzbare Prismen, nicht in Wasser, ziemlich in Alkohol und Holzgeist, weniger in Aether löslich.

Bromanissäure-Aethyläther $C_{10} H_{11} Br O_6$. Wird wie vorige Verbindung dargestellt. — Lange, weisse Nadeln, leicht schmelzend und in höherer Temperatur flüchtig; sie lösen sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Ueberschüssiges Brom scheint nicht auf diesen Aether einzuwirken.

§. 950. Nitranissäure $C_8 H_7 (N O_4) O_6$. Kochende, concentrirte Salpetersäure lässt man auf Anissäure einwirken; oder man kocht Anisöl so lange mit starker Salpetersäure, bis alles Oel verschwunden ist; fällt mit Wasser die Nitranissäure, verwandelt sie in das Ammoniaksalz, das nach mehrmaligem Umkrystalliren mit einer Säure zersetzt wird. — Vortheilhaft fällt man die bei Darstellung der Anissäure erhaltenen Mutterlaugen vom anissauren Ammoniak — welche schon viel nitranissaures Salz enthalten — mit einer Säure und kocht den Niederschlag mit Salpetersäure.

Kleine glänzende, gelbliche Nadeln, selbst in heissem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich; sie schmelzen bei 175⁰ — 180⁰, sublimiren bei vorsichtigem Erhitzen zum Theil unzersetzt und verpuffen bei raschem Erhitzen.

Chlor, Brom und concentrirte Salpetersäure sind ohne Einwirkung, rauchende Salpetersäure und ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure wirkt wie auf Anissäure (§. 946).

Phosphorchlorid erzeugt Nitranisylchlorür.

Schwefelammonium verwandelt sie in Anisaminsäure.

Nitranissaures Ammoniak. Kugelförmig vereinigte feine Nadeln.

Nitranissaures Kali und Natron sind leicht löslich.

Nitranissaurer Baryt und Strontian sind Niederschläge, die sich langsam in Nadeln verwandeln.

Nitranissaurer Kalk ist ein körniger Niederschlag.

Nitranissaure Magnesia. Nadeln.

Nitranissaures Manganoxydul und Zinkoxyd. Weisse, aus Nadeln bestehende Niederschläge.

Nitranissaures Eisenoxyd. Gelber, voluminöser Niederschlag.

Nitranissaures Bleioxyd ist ein weisser, Kupferoxyd ein bläulicher, Quecksilberoxyd ein weisser Niederschlag.

Nitranissaures Silberoxyd, $C_8H_6Ag(NO_4)O_6$, ist ein weisser Niederschlag.

Nitranissäure-Methyläther $C_9H_9(NO_4)O_6$. Nitranissäure wird mit Alkohol und Schwefelsäure oder Anissäure-Methyläther mit rauchender Salpetersäure behandelt. — Grosse, gelbliche Blättchen, bei 100° schmelzend, in höherer Temperatur sich verflüchtigend, nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und Holzgeist, leicht in letzteren in der Wärme löslich.

Nitranissäure-Aethyläther $C_{10}H_{11}(NO_4)O_6$. Durch eine auf 60° — 70° erwärmte Lösung der Nitranissäure in Weingeist wird Salzsäuregas geleitet und mit Wasser der Nitranissäureäther gefällt, den man aus Weingeist umkrystallisirt. — Oder man behandelt Anissäure-Aethyläther mit rauchender Salpetersäure.

Grosse, sehr glänzende Tafeln, die zwischen 98° und 100° schmelzen, nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist löslich sind. Von concentrirter Schwefelsäure wird er gelöst, von Wasser wieder aus der Lösung gefällt. — Brom ist ohne Einwirkung auf den Aether.

§. 951. Anisaminsäure $C_8H_9NO_6$. (Vergl. §. 839 Anmerkung). Man leitet Schwefelwasserstoff durch die Lösung der Nitranissäure in weingeistigen Ammoniak, verdunstet nach vollendeter Einwirkung, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel und fällt mit einer Säure aus dem Filtrat die Anisaminsäure, welche durch Behandeln mit Thierkohle entfärbt wird.

Lange, stark glänzende Prismen, in etwa 800 Thl. kochendem und noch weniger in kaltem Wasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol löslich; aus kochender Essigsäure und ziemlich starker Salzsäure krystallisiren sie unverändert, beim Kochen mit Salpetersäure tritt Zersetzung ein. — Bei 180° schmilzt die Anisaminsäure, kann bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt werden und liefert bei der Destillation eine farblose Flüssigkeit, die leicht erstarrt und keine Anisaminsäure mehr ist.

Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Kalkwasser, Barytwasser und Silberlösung keinen Niederschlag.

Anisaminsaures Ammoniak. Tafeln, die bei freiwilligem Verdunsten der concentrirten Lösung sich bilden.

Das Ammoniaksalz wird von Cadmium-, Blei- und Silbersalzen weiss gefällt; die Silberverbindung ist zusammengesetzt $C_8H_8AgNO_6$.

Anisylchlorür $C_8H_7O_4Cl$.

§. 952. Phosphorchlorid lässt man auf Anissäure einwirken. — Stark riechendes, bei 262° kochendes Oel, das sich an feuchter Luft rasch in Anissäure und Salzsäure verwandelt.

Von Weingeist und Holzgeist wird das Anisylchlorür in den Anissäure-Aethyläther und Anissäure-Methyläther verwandelt.

Trocknes Ammoniak bildet damit Anisamid.

Nitranisylchlorür scheint bei Behandlung der Nitranissäure mit Phosphorchlorid sich zu bilden und ist eine gelbe, erst in hoher Temperatur siedende Flüssigkeit, welche an feuchter Luft Nitranissäure und Salzsäure, mit Alkohol Nitranissäure-Aethyläther bildet.

Anisamid $C_8 H_9 N O_4$.

§. 953. Es entsteht bei Einwirkung des Ammoniaks auf Anisylchlorür und wahrscheinlich auch aus Anissäureäther und Ammoniak. — Aus weingeistiger Lösung krystallisirt es in schönen Prismen.

Anisanilid $C_{14} H_{13} N O_4$. Aus Alkohol schiesst es in feinen, in gelinder Wärme sublimirenden Nadeln an, und entsteht bei Behandlung des Anisylchlorürs mit Anilin.

Anisalkohol $C_8 H_{10} O_4$.

§. 954. Anisaldehyd wird in dem gleichen Vol. Weingeist gelöst und 3 Vol. weingeistiger Kalilösung hinzugefügt, worauf sich anissaures Kali abscheidet. Man destillirt den Weingeist im Wasserbade ab, löst den Rückstand in Wasser, schüttelt mit Aether und verdunstet die abgeschiedene ätherische Lösung, welche den unreinen Anisalkohol als braunes Oel zurücklässt. Bei der Destillation lässt dieses bei 260° ein farbloses Oel übergehen, welches beim Erkalten krystallisirt und von etwa noch beigemengtem Anisaldehyd durch Destillation mit etwas weingeistigem Kali in einer Kohlensäureatmosphäre befreit wird:

$$\underset{\text{Anisaldehyd}}{2\, C_8 H_8 O_4} + 2\, H O = \underset{\text{Anisalkohol}}{C_8 H_{10} O_4} + \underset{\text{Anissäure.}}{C_8 H_8 O_6}$$

Harte, glänzende, weisse Nadeln, schwerer als Wasser, von süsslichem Geruch und brennendem Geschmack; im trocknen Zustande schmelzen sie bei 23°, im feuchten oft schon bei 7° und sieden bei 248° bis 250°.

Der Anisalkohol verändert sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, bis fast zum Sieden erhitzt, geht er unter Sauerstoffaufnahme in Anisaldehyd über; mit Platinschwarz in Berührung oder mit warmer verdünnter Salpetersäure liefert er erst Anisaldehyd, dann Anissäure.

Mit Schwefelsäure und Phosphorsäure entsteht ein röthliches Harz.

Zinkchlorid wirkt heftig ein; es entsteht eine harte, in Wasser und Weingeist nicht, in Schwefelkohlenstoff lösliche, bei 100° schmelzende Masse.

Mit Salzsäuregas entsteht unter Wärmeentwickelung das Chlorür des Anisalkohols, $C_8 H_9 O_2 Cl$, $\left[\begin{matrix} C_8 H_9 O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}\Big]$, das mit kohlensaurem Natron und Wasser gewaschen ein farbloses Oel von eigenthümlichem Obstgeruch ist; von weingeistigem Ammoniak soll es in Salmiak und Anisalkohol zerlegt werden.

Anisylchlorür entwickelt mit Heftigkeit Salzsäure aus dem Anisalkohol und es werden Anissäure und ein in Weingeist und Aether unlösliches, in Chloroform lösliches Harz gebildet.

Kalium wird unter Wasserstoffentwickelung gelöst und es bleibt eine butterähnliche Masse.

§. 955. Anisöl, Sternanisöl, Fenchelöl, Esdragonöl $C_{10}H_{12}O_2$. Der Hauptbestandtheil dieser Oele, welcher bei Behandlung mit Salpetersäure den Anisaldehyd liefert, hat die angeführte Zusammensetzung, ausserdem enthalten sie wechselnde Mengen eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$. Sie besitzen einen etwas verschiedenen Geruch und Erstarrungspunct.

Wird das Anisöl des Handels zwischen Papier gepresst und krystallisirt man die zurückbleibende Masse aus Weingeist um, so erhält man glänzende Blättchen, die bei 0° sehr spröde sind, bei 18° schmelzen und bei 222° sieden; sie besitzen ungefähr dasselbe spec. Gew. wie Wasser und die Dampfdichte ist 5,19. — Im festen Zustande bleiben sie unverändert an der Luft, im geschmolzenen Zustande verlieren sie die Eigenschaft zu krystallisiren und verharzen zuletzt vollständig. — Mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigen sie sich nicht. Gasförmige Salzsäure wird absorbirt und es entsteht eine Verbindung: $C_{10}H_{12}O_2, H Cl$.

Mit etwas Schwefelsäure erwärmen sich die Krystalle bedeutend, färben sich roth und Wasser scheidet Anisoin (siehe unten) ab; ebenso wirken Phosphorsäure, Antimonchlorür und Zinnchlorid. Salpetersäure bildet Anisaldehyd, Anissäure, Nitranissäure, Oxalsäure und gewöhnlich auch ein gelbes, harziges Product, Nitranisid ($C_{10}H_{10}(N O_4)_2 O_2$?).

Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt entstehen aus Anisöl und Fenchelöl Anisaldehyd, Anissäure und Essigsäure.

Concentrirte, kochende Kalilauge ist ohne Einwirkung; stark erhitzter Natronkalk bildet geringe Mengen einer Säure, die der Cuminsäure isomerisch zu sein scheint.

Chlor wird mit Heftigkeit vom Anisöl absorbirt und es entstehen Chlorsubstitutionsproducte. — Brom wirkt ebenso. — Wird von letzterem ein Ueberschuss angewandt, so entsteht Bromanisol $C_{10}H_9Br_3O_2$, das aus kochendem Aether in Nadeln krystallisirt, die nicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich sind und sich schon etwas über 100° zersetzen.

Wird zu einer Lösung von Jod in Jodkalium Anisöl oder Fenchelöl getropft, so entsteht ein Magma, das auf Zusatz von Alkohol einen weissen, pulverigen Körper abscheidet.

Anisoin. Man behandelt Anisöl oder Esdragonöl mit Zinnchlorid, Antimonchlorür oder geringen Mengen Schwefelsäure, wäscht mit Wasser und löst den Rückstand in kochendem Aether, woraus sich das Anisoin bei freiwilligem Verdunsten in mikroscopischen Nadeln, oder auf Zusatz von Weingeist als gelatinöse Masse abscheidet. — Es ist weiss, geruchlos, schmilzt über 100°, löst sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist, mehr in Aether und den flüchtigen Oelen. — Bei der Destillation verflüchtigt sich ein Theil, ein andrer verwandelt sich in ein isomerisches Oel.

Tropft man auf geschmolzenes Zinkchlorid Anisöl oder Esdragonöl, so geht ein Oel über, aus welchem sich häufig Krystalle absetzen, die nicht bei 100° schmelzen und unzersetzt flüchtig sind; das Oel und die Krystalle haben die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_2$. — In concentrirter Schwefelsäure lösen sich diese Substanzen, aber Wasser scheidet kein Anisoin ab.

Cinnamylgruppe.

§. 956. Die Verbindungen des Radicals Cinnamyl $C_9 H_7 O_2$ stehen im nahen Zusammenhange mit den Benzoylverbindungen; durch oxydirende Substanzen können aus jenen Bittermandelöl und Benzoesäure erhalten werden.

Die wichtigsten Verbindungen des Cinnamyls sind:

$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$; Typus — $\left.\begin{matrix} C_9 H_7 O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$. Zimmtaldehyd.

$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$; Typus — $\left.\begin{matrix} C_9 H_7 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$; Zimmtsäure. — $\left.\begin{matrix} C_9 H_7 O_2 \\ C_9 H_7 O_2 \end{matrix}\right\} O_2$. Zimmtsäureanhydrid.

$\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$; Typus — $\left.\begin{matrix} C_9 H_7 O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$. Cinnamylchlorür.

$N \left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right.$; Typus — $N \left\{\begin{matrix} C_9 H_7 O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right.$. Cinnamid.

Zur Zimmtsäure steht das Cinnamol $C_8 H_8$ in demselben Verhältniss, wie das Benzin zur Benzoesäure; mit dem Cinnamol isomerisch ist das Styrol. *)

Der zur Zimmtsäure gehörige Alkohol ist das Styron $C_9 H_{10} O_2$.

$$\text{Cinnamol } C_8 H_8 \left[\left.\begin{matrix} C_8 H_7 \\ H \end{matrix}\right\}\right].$$

§. 957. Zimmtaldehyd wird durch ein rothglühendes Rohr geleitet; oder 1 Thl. Zimmtsäure mit 4 Thl. Baryt destillirt:

$$\underset{\text{Zimmtsäure}}{C_9 H_8 O_4} = C O_4 + \underset{\text{Cinnamol.}}{C_8 H_8}$$

Vielleicht entsteht es auch, wenn Camphor in Dampfform über rothglühendes Eisen geleitet wird.

*) Da das Styrol auch durch Destillation des zimmtsauren Kupferoxyds erhalten wird, so ist vielleicht das Cinnamol nichts anderes als unreines Styrol.

Farblose, aromatisch, dem Benzin ähnlich riechende Flüssigkeit, die in einer Mischung von Kochsalz und Eis nicht erstarrt und bei 140° siedet, ohne dass ein Theil fest wird (vergl. §. 958); in Wasser ist sie nicht, in Alkohol, Aether, den flüchtigen Oelen und Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

Von Kali wird das Cinnamol nicht angegriffen.

Mit rauchender Schwefelsäure scheint eine eigenthümliche Säure zu entstehen.

Bei vorsichtigem Vermischen mit rauchender Salpetersäure löst es sich und Wasser fällt aus der Lösung ein Harz, das beim Erhitzen Krystalle von Nitrocinnamol liefert; beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Benzoesäure oder Nitrobenzoesäure.

Von verdünnter Chromsäure wird es ebenfalls in Benzoesäure übergeführt.

Chlor und Brom bilden damit Cinnamolchlorür und Cinnamolbromür.

§. 958. Styrol $C_8 H_8$. Es kommt im flüssigen Storax vor, woraus es durch Destillation mit verdünnter Sodalösung, — welche die Zimmtsäure bindet —, gewonnen wird. Auch bei trockner Destillation des zimmtsauren Kupferoxyds tritt es auf.

Farbloses Oel, zugleich nach Benzin und Naphtalin riechend, von 0,924 spec. Gew.; in Wasser ist es nicht, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich. Bei — 20° wird es noch nicht fest, es siedet bei 145°, aber bei der Destillation steigt plötzlich der Siedepunct und der Rückstand in der Retorte erstarrt dann beim Erkalten zu einer harten, glasähnlichen Masse von Metastyrol.

Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salpetersäure werden Nitrostyrol, Benzoesäure und Nitrobenzoesäure gebildet; mit rauchender Salpetersäure vorsichtig vermischt entsteht Nitrostyrol.

Chromsaures Kali und Schwefelsäure führen es gleichfalls in Benzoesäure über.

Mit rauchender Schwefelsäure bildet es eine schwarze, harzige Masse und eine eigenthümliche Säure.

Chlor und Brom bilden Styrolchlorür und Styrolbromür.

§. 959. Metastyrol $C_8 H_8$. Beim Aufbewahren des Styrols, oder beim Erhitzen desselben im zugeschmolzenen Rohr auf 200°, oder bei Destillation desselben, oder endlich bei Rectification der Destillationsproducte des Drachenbluts, bildet sich eine farblose, durchsichtige, harte, geruch- und geschmacklose Masse, welche das Metastyrol ist. — In Wasser und Alkohol ist es nicht, in Aether wenig löslich; beim Erhitzen wird es erst weich und verflüchtigt sich bei der Destillation als Styrol.

Von gewöhnlicher Salpetersäure wird es wenig angegriffen, rauchende Salpetersäure verwandelt es in Nitrometastyrol.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es verkohlt.

Chlor und Brom wirken nur langsam ein.

Schmelzendes Kalihydrat führt es in Styrol über.

§. 960. Cinnamolchlorür, Styrolchlorür $C_8 H_8 Cl_2$. Oelige, bei der Destillation sich zersetzende Flüssigkeit, welche bei Einwirkung des Chlors auf Cinnamol und Styrol entsteht. Mit weingeistigem Kali behandelt liefert sie:

Chlorcinnamol $C_8 H_7 Cl$. — Aus Styrol ist auch durch Chlor die Verbindung $C_8 H_6 Cl_2$, 6 Cl erhalten worden.

§. 961. Cinnamolbromür, Styrolbromür $C_8 H_8 Br_2$. Cinnamol und Brom bilden Nadeln, die man aus Aether umkrystallisirt. — Brom und Styrol erhitzen sich beim Vermischen bis zum Sieden und es entsteht ein krystallinisches Product, das sich aus heissem Weingeist und Aether erst als Oel abscheidet und beim Schütteln erstarrt.

Diese Verbindung riecht eigenthümlich, reizt die Augen zu Thränen, schmilzt bei 67° und bleibt beim Erkalten oft lange flüssig, erstarrt dann aber beim Schütteln krystallinisch; sie siedet über 100° unzersetzt. In Wasser ist sie nicht, in Weingeist und Aether leicht löslich.

Mit weingeistigem Kali bildet sie Bromkalium und wahrscheinlich Bromcinnamol.

§. 962. Nitrocinnamol, Nitrostyrol $C_8 H_7 (NO_4)$. Cinnamol oder Styrol kocht man anhaltend mit Salpetersäure, wäscht das harzige Product mit Wasser und lässt das Nitrocinnamol sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen.

Aus Alkohol krystallisirt es in grossen Prismen, die einen zimmtartigen, zu Thränen reizenden Geruch besitzen und auf der Haut eine Blase erzeugen.

§. 963. Nitrometastyrol $C_8 H_7 (NO_4)$. Metastyrol wird mit rauchender Salpetersäure behandelt und mit Wasser verdünnt, welches einen käsigen Niederschlag hervorbringt.

Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, den Säuren und Alkalien. — Bei schwachem Erhitzen verbrennt es mit Explosion. Mit Kalk erhitzt gehen ausser anderen Producten geringe Mengen Anilin über.

Kochende concentrirte Salpetersäure lässt es unverändert.

Zimmtaldehyd $C_9 H_8 O_2$.

§. 964. Er findet sich im Zimmtöl und Cassiaöl und kann durch Oxydation aus dem Zimmtalkohol und durch Destillation des zimmtsauren Kalks mit ameisensaurem Kalk dargestellt werden. — Zimmtoder Cassiaöl schüttelt man mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Kali, presst den Niederschlag aus und wäscht ihn mit Weingeist; nach dem Trocknen wird er in erwärmter verdünnter Schwefelsäure gelöst, wobei sich der Zimmtaldehyd abscheidet.

Farbloses Oel, das an der Luft bald braun und sauer wird.

Es absorbirt Salzsäuregas und wird dadurch dickflüssiger.

Schwefelsäure verwandelt es in ein Harz.

Concentrirte Salpetersäure geht damit eine krystallisirende Verbindung ein; beim Kochen mit Salpetersäure entstehen Bittermandelöl und Benzoesäure.

Kalilauge und Barytwasser lösen den Zimmtaldehyd.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird unter Wasserstoffentwickelung Zimmtsäure gebildet. — Mit weingeistigem Kali erhitzt wird der grösste Theil des Zimmtaldehyds in ein Harz verwandelt und ein wie Zimmtalkohol riechendes Oel geht in geringer Menge über.

Gasförmiges Ammoniak erzeugt Hydrocinnamid.

Beim Kochen mit Chlorkalk wird Benzoesäure gebildet.

Chlor verwandelt den Zimmtaldehyd in Substitutionsproducte.

Phosphorchlorid wirkt heftig ein, bei der Destillation geht aber nur wenig Flüssigkeit über, das meiste wird verkohlt.

Mit den sauren schwefligsauren Alkalien vereinigt sich der Zimmtaldehyd.

Zimmtwasser mit einer Lösung des Jods in Jodkalium zusammengebracht, setzt eine krystallinische Verbindung $C_9H_8O_2, KJ, 6J$ ab, welche aus Alkohol und Aether krystallisirt, von Wasser aber zersetzt wird.

§. 965. Schwefligsaures Zimmtaldehyd-Ammonium. Zimmtaldehyd löst sich in saurem schwefligsaurem Ammoniak zu einer öligen Flüssigkeit, die nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse erstarrt.

Schwefligsaures Zimmtaldehyd-Kalium. (Darstellung siehe §. 964). Aus heissem Weingeist krystallisirt es in silberglänzenden Schuppen, die sich leicht in kaltem Wasser lösen, beim Kochen der Lösung aber zersetzt werden, ferner leicht von heissem Alkohol, wenig von kaltem Alkohol und nicht von Aether gelöst werden.

Brom und Jod verwandeln die schweflige Säure in der wässrigen Lösung der Verbindung in Schwefelsäure und scheiden Zimmtaldehyd ab; überschüssiges Brom bildet eine feste Substanz.

Schwefligsaures Zimmtaldehyd-Natrium. Beim Vermischen von saurem schwefligsaurem Natron mit Zimmtöl bildet sich eine krystallinische Masse, die nach einiger Zeit flüssig und durch saure schwefligsaure Alkalien nicht wieder fest wird; lässt man die Flüssigkeit freiwillig verdunsten, so schiessen warzige Krystalle an, welche sich aus der Lösung in heissem Weingeist in Nadeln absetzen.

§. 966. Quadrichlorzimmtaldehyd $C_9H_4Cl_4O_2$. Bei Destillation des Zimmtaldehyds in einem Chlorgasstrome erhält man lange, weisse, unzersetzt flüchtige Nadeln, die schon in gelinder Wärme schmelzen und sich in Weingeist lösen. — In Ammoniakgas können sie ohne Veränderung verflüchtigt werden.

§ 967. Salpetersaurer Zimmtaldehyd $C_9H_8O_2, NHO_6$. Concentrirte Salpetersäure vereinigt sich mit dem Zimmtaldehyd zu dieser Verbindung, die in grossen Prismen anschiesst; sie erhalten sich einige Stunden unverändert, werden aber in gelinder Wärme oder durch Feuchtigkeit sogleich zerlegt. — In schlecht verschlossenen Gefässen

aufbewahrt, verwandeln sie sich in eine nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit.

§. 968. Hydrocinnamid $C_{27} H_{24} N_2$. Zimmtaldehyd absorbiren trocknes Ammoniakgas, wird dicker und aus der Lösung in einem heissen Gemisch von Alkohol und Aether setzen sich Krystalle ab.

Schöne farblose, in Wasser unlösliche Nadeln, welche schmelzbar sind und bei der Destillation sich in ein Oel und einen festen Körper zersetzen.

Weingeistiges Kali lässt das Hydrocinnamid unverändert; auch kochende Salzsäure soll ohne Einwirkung sein (?); von kochender Salpetersäure wird es zersetzt.

Schwefelwasserstoff durch die ammoniakalische Lösung des Hydrocinnamids geleitet scheidet pulverigen Sulfozimmtaldehyd $C_9 H_8 S_2$, ab.

§. 969. Zimmtöl und Cassiaöl. Sie werden durch Destillation der Rinde von Laurus Cinnamomum und der Rinde und den Blüthen von Laurus Cassia gewonnen und bestehen aus dem Zimmtaldehyd und einem Kohlenwasserstoff; durch Einfluss der Luft bilden sich häufig noch Zimmtsäure und eine harzige Masse. Der Siedpunct der Oele liegt zwischen 220° und 225°.

Aus dem Cassiaöl scheidet sich zuweilen eine krystallinische Substanz ab, Benzhydrol, die geruchlos ist und bei der Destillation ein beim Erkalten erstarrendes Oel liefert.

Zimmtsäure $C_9 H_8 O_4$.

§. 970. Sie findet sich im flüssigen Storax, Tolubalsam, Perubalsam, in altem Zimmtöl und entsteht aus dem Zimmtaldehyd und dem Zimmtalkohol durch Oxydation.

Flüssiger Storax wird mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem oder kaustischem Natron in einer kupfernen Blase destillirt, wobei mit den Wasserdämpfen Styrol übergeht; der Rückstand wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, die wässrige Lösung noch heiss colirt und durch Eindampfen concentrirt; Säuren scheiden daraus unreine Zimmtsäure ab, welche man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol oder durch Destillation rein erhält.

Farblose Prismen oder Säulen, die bei 128° schmelzen und bei 293° destilliren, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich sind.

Mit kaustischem Baryt oder Kalk destillirt, zerfällt sie in Cinnamol und Kohlensäure.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie unter Wasserstoffentwickelung in Essigsäure und Benzoesäure verwandelt:

$$\underset{\text{Zimmtsäure.}}{C_9 H_8 O_4} + 4 H O = \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2 H_4 O_4} + \underset{\text{Benzoesäure.}}{C_7 H_6 O_4} + 2 H$$

Mit Bleisuperoxyd entwickelt sie einen Geruch nach Bittermandelöl und bildet benzoesaures Bleioxyd.

Chromsaures Kali und Schwefelsäure liefern bei der Destillation mit Zimmtsäure Bittermandelöl.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in der Kälte in Nitrozimmtsäure, beim Kochen in Bittermandelöl und Benzoesäure.

Rauchende Schwefelsäure vereinigt sich damit zu Sulfozimmtsäure.

Phosphorchlorid erzeugt Cinnamylchlorür.

Bei Destillation mit wässrigem Chlorkalk, oder bei Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, oder beim Einleiten von Chlor in eine kochende Lösung der Zimmtsäure entstehen ein chlorhaltiges Oel und Benzoesäure.

Dieses Oel ist schwerer als Wasser, riecht sehr angenehm aromatisch, lässt sich nicht unzersetzt über Chlorcalcium rectificiren, wird nicht von Ammoniak, zum Theil von Kalilauge angegriffen, wird von concentrirter Schwefelsäure verkohlt und liefert mit Salpetersäure behandelt, einen flüchtigen, die Augen zu Thränen reizenden Körper und Nitrobenzoesäure.

Von den zimmtsauren Salzen sind die der Alkalien leicht, die der alkalischen Erden schwer, die übrigen unlöslich in Wasser. Mit Salpetersäure oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhitzt, liefern sie Bittermandelöl. — Eisenchlorid wird von den löslichen Salzen gelb gefällt.

Zimmtsaures Ammoniak $C_9H_7(NH_4)O_4 + aq$. In kaltem Wasser wenig lösliche Krystalle, die beim Schmelzen Ammoniak entwickeln, ein krystallinisches Sublimat geben und einen harzigen Rückstand lassen. Das saure Salz ist noch weniger löslich.

Zimmtsaures Kali $C_9H_7KO_4 + aq$. In Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle. — Das saure zimmtsaure Kali ist schwer löslich.

Zimmtsaures Natron $C_9H_7NaO_4 + aq$. Glanzlose Krystalle.

Zimmtsaurer Baryt $C_9H_7BaO_4 + aq$. Niederschlag, der aus heisser wässriger Lösung beim Erkalten sich krystallinisch abscheidet.

Zimmtsaurer Strontian gleicht dem Barytsalz.

Zimmtsaurer Kalk $C_9H_7CaO_4 + 2\,aq$. In kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche Krystalle.

Zimmtsaure Magnesia. Leicht lösliche Krystalle.

Zimmtsaures Zinkoxyd. Leicht lösliche Krystalle.

Zimmtsaures Nickeloxyd, grüner Niederschlag; zimmtsaures Kobaltoxyd, rother Niederschlag; beide lösen sich in Alkohol.

Zimmtsaures Eisenoxydul und Eisenoxyd sind gelbe Niederschläge.

Zimmtsaures Kupferoxyd. Bläulich weisser, krystallinischer Niederschlag. Bei trockner Destillation entwickelt er Kohlenoxyd, Kohlensäure, Styrol, Zimmtsäure und vielleicht Benzoesäure-Phenyläther.

Zimmtsaures Wismuthoxyd und Quecksilberoxydul sind weisse Niederschläge.

Zimmtsaures Bleioxyd $C_9H_7PbO_4$. Krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver.

Zimmtsaures Silberoxyd $C_9H_7AgO_4$. Weisser, käsiger Niederschlag, der krystallinisch wird.

§. 971. Zimmtsäure-Methyläther $C_{10}H_{10}O_4$. Eine erwärmte Lösung der Zimmtsäure in Holzgeist wird mit Salzsäuregas gesättigt. — Farbloses, öliges Liquidum, von angenehmem Geruch und 1,106 spec. Gew.; es siedet bei 241⁰.

Zimmtsäure-Aethyläther $C_{11}H_{12}O_4$. Man destillirt 4 Thl. Alkohol, 2 Thl. Zimmtsäure und 1 Thl. Schwefelsäure, indem das Uebergegangene oft zurückgegossen wird und fällt mit Wasser aus dem öligen Destillationsrückstande den Aether. — Farbloses Liquidum, von 1,13 spec. Gew. und bei 262⁰ siedend. — Rauchende Salpetersäure wirkt wenig darauf ein. Bei längerem Stehen mit wässrigem Ammoniak scheiden sich grosse Krystalle von Cinnamid ab.

§. 972. Chlorzimmtsäure $C_9H_7ClO_4$. Chlorstyracin wird mit Kali zerlegt und aus der kalischen Lösung mit einer Säure die Chlorzimmtsäure abgeschieden. Sie bildet sich auch, wenn Chlorgas durch eine kalte Lösung der Zimmtsäure in überschüssigem Kali geleitet wird. — Lange, glänzende, geruchlose Nadeln, die bei 132⁰ schmelzen, in höherer Temperatur sublimiren und deren Dampf zum Husten reizt; sie sind kaum löslich in kaltem Wasser und schmelzen in kochendem Wasser.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in Nadeln.

Das Kalisalz bildet Blättchen.

Das Barytsalz ist ein weisser Niederschlag, der aus der Lösung in kochendem Wasser in glänzenden Blättchen krystallisirt.

Das Kalksalz ist wenig löslich.

Das Silbersalz besteht aus Nadeln.

§. 973. Nitrozimmtsäure $C_9H_7(NO_4)O_4$. Zimmtsäure wird bei niedriger Temperatur mit Salpetersäure zusammengerieben, das Product mit Wasser gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Kleine, weisse Krystalle, die bei etwa 270⁰ schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen; in kaltem Wasser sind sie kaum, in heissem wenig und auch in Alkohol weniger löslich, als Zimmtsäure, Benzoesäure und Nitrobenzoesäure.

Schwefelammonium verwandelt die Nitrozimmtsäure in Carbostyril.

Die Salze explodiren beim Erhitzen.

Nitrozimmtsaures Ammoniak verliert beim Verdunsten seiner Lösung Ammoniak.

Nitrozimmtsaures Kali. Leicht lösliche Warzen.

Nitrozimmtsaure Magnesia. Leicht lösliche Krystalle.

Nitrozimmtsaures Silberoxyd $C_9H_6Ag(NO_4)O_4$. Pulveriger Niederschlag.

Nitrozimmtsäure-Aethyläther $C_{11}H_{11}(NO_4)O_4$. Nitrozimmtsäure wird mehrere Stunden mit 20 Thl. Alkohol und etwas Schwefelsäure gekocht; beim Erkalten scheidet sich der Aether in Krystallen ab, die man aus Alkohol, dem etwas Ammoniak zugesetzt ist, umkrystallisirt.

Die Krystalle schmelzen bei 136⁰ und sieden bei ungefähr 300⁰ unter Zersetzung.

§. 974. **Carbostyril** $C_9 H_7 NO_2$. Die Lösung der Nitrozimmtsäure im Schwefelammonium wird gekocht, dann mit Salzsäure übersättigt, filtrirt, das Filtrat zur Krystallisation verdunstet und das zugleich mit einem Harz ausgeschiedene Carbostyril durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Farblose, seidenglänzende Nadeln, ziemlich in kochendem Wasser und leicht in Alkohol und Aether löslich; sie schmelzen beim Erhitzen und liefern in höherer Temperatur ein Sublimat aus glänzenden Nadeln bestehend.

Von verdünnten Säuren wird das Carbostyril ohne Veränderung gelöst, nicht von Ammoniak; concentrirtes Kali löst es leicht und beim Erhitzen mit Kalihydrat entwickelt sich ein Oel.

Mit Wasser und Silberoxyd gekocht, entsteht eine in Wasser unlösliche Silberverbindung.

Das Carbostyril hat die Zusammensetzung der noch unbekannten Cinnaminsäure, weniger 2 Aeq. HO.

§. 975. **Sulfozimmtsäure** $C_9 H_8 S_2 O_{10} + 6$ aq.
$\left[\begin{matrix} C_9 H_6 S_2 O_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 ?\Big]$. Man übergiesst 1 Thl. Zimmtsäure mit 8 bis 12 Thl. rauchender Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Baryt, fällt das Filtrat mit basisch essigsaurem Bleioxyd und zerlegt den Niederschlag von sulfozimmtsaurem Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff.

Die Säure scheidet sich beim Verdunsten der Lösung im leeren Raum als amorphe Masse, bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in Krystallen, die 6 Aeq. aq. enthalten, ab.

Die Sulfozimmtsäure ist zweibasisch. Die Salze sind meistens leicht löslich.

Sulfozimmtsaures Kali. Neutrales $C_9 H_6 K_2 S_2 O_{10}$. Amorph und leicht löslich. Saures $C_9 H_7 K S_2 O_{10}$. Nadeln, die auf Zusatz einer Säure zur Lösung des neutralen Salzes sich bilden.

Sulfozimmtsaurer Baryt. Neutraler $C_9 H_6 Ba_2 S_2 O_{10} + 2$ aq. Er ist in Wasser fast unlöslich. Saurer $C_9 H_7 Ba S_2 O_{10} + 2$ aq. Das neutrale Salz wird mit verdünnter Salpetersäure gekocht. Es scheiden sich schöne, in Wasser und Alkohol wenig lösliche Nadeln ab; von verdünntem Ammoniak werden sie gelöst und aus der Lösung krystallisiren bald ammoniakhaltige Prismen.

Sulfozimmtsaures Silberoxyd $C_9 H_6 Ag_2 S_2 O_{10}$. Das Barytsalz wird mit schwefelsaurem Silberoxyd zerlegt und die Lösung im Wasserbade und Vacuum verdunstet; es bleibt eine amorphe, glänzende Kruste.

Zimmtsäureanhydrid $C_{18} H_{14} O_6$.

§. 976. Auf zimmtsaures Natron lässt man Phosphoroxychlorid oder auf neutrales oxalsaures Kali Cinnamylchlorür einwirken und krystallisirt das Product nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Sodalösung aus kochendem Alkohol um.

Weisse, aus mikroscopischen Nadeln bestehende Masse, die bei 127° schmilzt, in kaltem Alkohol nicht, in kochendem wenig löslich ist und von kochendem Wasser in Zimmtsäure verwandelt wird.

§. 977. Acetyl-Cinnamylanhydrid. Chloracetyl wirkt heftig auf zimmtsaures Natron ein; die entstehende Verbindung wird schon beim Waschen mit Sodalösung zersetzt und Aether zieht ein mit Zimmtsäure vermischtes Oel aus.

§. 978. Benzoyl-Cinnamylanhydrid $C_{16} H_{12} O_6$ $\left[\begin{matrix} C_7 H_5 O_2 \\ C_9 H_7 O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \Big]$. Chlorbenzoyl und zimmtsaures Natron bringt man zusammen.

Oelige Substanz, von 1,184 spec. Gew., die an feuchter Luft sich zersetzt und von den Alkalien in Benzoesäure und Zimmtsäure verwandelt wird.

Bei der Destillation wird sie zersetzt.

§. 979. Nitrozimmtsäureanhydrid $C_{18} H_{12} (NO_4)_2 O_6$. Bei Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf nitrozimmtsaures Natron entsteht diese Verbindung, welche aber wegen der geringen Löslichkeit in Aether und der Leichtigkeit, mit welcher sie in Säure verwandelt wird, nicht rein zu erhalten ist. — Das Nitrozimmtsäureanhydrid schmilzt leichter, als die Säure, wird in heissem Wasser zu einem knetbaren Harz, verwandelt sich mit Alkohol leicht in Nitrozimmtsäureäther und mit Ammoniak in zimmtsaures Ammoniak und Nitrocinnamid.

Cinnamylchlorür $C_9 H_7 O_2$, Cl.

§. 980. Phosphorchlorid wird mit Zimmtsäure destillirt und das zwischen 250° und 265° Uebergehende rectificirt.

Es ist ein Oel von 1,207 spec. Gew., siedet bei 262° und verwandelt sich an feuchter Luft rasch in Salzsäure und Zimmtsäure. — Alkohol bildet damit Zimmtsäureäther.

Mit Ammoniak und Anilin entstehen Cinnamid und Cinnanilid. — Beim Erhitzen mit zimmtsaurem Natron wird Zimmtsäureanhydrid gebildet.

Wird Cinnamylchlorür mit Cyankalium oder Cyanquecksilber destillirt, so scheint Cinnamylcyanür zu entstehen, welches eine an der Luft bald braun werdende und mit Wasser allmälig in Zimmtsäure und Blausäure sich zersetzende Flüssigkeit ist.

Cinnamid $C_9 H_9 NO_2$.

§. 981. Das Chlorür wird mit trocknem Ammoniakgas oder der Aether mit wässrigem Ammoniak behandelt.

Aus heissem Wasser schiesst das Amid in Nadeln, aus Alkohol in dickeren Krystallen an.

§. 982. Cinnanilid $C_{15} H_{13} NO_2$ $\left[N \left\{\begin{matrix} C_9 H_7 O_2 \\ C_6 H_5 \\ H \end{matrix}\right.\right]$. Cinnamylchlorür bringt man mit Anilin zusammen und krystallisirt das Product nach dem

Waschen mit Wasser aus kochendem Alkohol um. — Feine, leicht schmelzbare und unzersetzt destillirende Nadeln.

Cinnitranisidid $C_{16}H_{14}N_2O_8$ $\left[N\left\{\begin{matrix}C_9H_7O_2\\C_7H_6(NO_4)O_2\\H\end{matrix}\right.\right]$. Kleine gelbliche Nadeln, die wenig in kaltem, leicht in kochendem Alkohol löslich sind und bei Einwirkung des Cinnamylchlorürs auf Nitranisidin entstehen.

§. 983. Nitrocinnamid $C_9H_8(NO_4)NO_2$. Auf Nitrozimmtsäureanhydrid giesst man wässriges Ammoniak und krystallisirt nach einstündiger Einwirkung das Amid aus kochendem Wasser um. — Oder man lässt Nitrozimmtsäureäther lange mit weingeistigem Ammoniak in Berührung.

Glänzende Nadeln, welche schon zwischen 155° und 160° sich bräunen und bei 260° vollständig zersetzen; in kaltem Alkohol sind sie wenig, in Aether mehr löslich.

Zimmtalkohol (Styron) $C_9H_{10}O_2$.

§. 984. Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin §. 985) wird mit concentrirter Kalilauge destillirt oder erst mit weingeistigem Kali bis zur vollständigen Lösung gekocht und dann mit Wasser destillirt. Das übergehende Wasser erscheint durch darin vertheilte Oeltropfen milchig, klärt sich aber bald unter Abscheidung feiner Nadeln. Durch Kochsalz wird der Zimmtalkohol als Oel aus dem Wasser abgeschieden und erstarrt allmälig. — Bei Destillation des Zimmtaldehyds mit weingeistigem Kali wird Zimmtalkohol in geringer Menge erhalten.

Feine, seidenglänzende, nach Hyacinthen riechende Nadeln, die bei 33° schmelzen und bei 250° unzersetzt sieden; in Wasser sind sie ziemlich, in Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen leicht löslich.

Zimmtalkohol mit Platinschwarz in Berührung, verwandelt sich an der Luft in Zimmtaldehyd. — Von Chromsäure, Braunstein und verdünnter Schwefelsäure und von Salpetersäure wird er in Zimmtsäure und Bittermandelöl verwandelt.

Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wird er roth oder braun gefärbt und Säuren bringen in der Lösung einen Niederschlag hervor, der wahrscheinlich Zimmtsäure ist. Wird er mit Bleisuperoxyd und Kalilauge erhitzt, so entsteht gleichfalls Zimmtsäure.

Rauchende Schwefelsäure färbt den Zimmtalkohol roth und bildet eine eigenthümliche Säure, deren Barytsalz löslich ist.

§. 985. Zimmtsäure-Zimmtäther, Styracin $C_{18}H_{16}O_4$ $\left[\begin{matrix}C_9H_7O_2\\C_9H_9\end{matrix}\right\}O_2\Big]$. Er kommt im flüssigen Storax, Perubalsam und andern Harzen vor. — Den von Styrol und Zimmtsäure befreiten flüssigen Storax (§. 970) behandelt man mit kaltem Weingeist, welcher viel Harz auszieht, und krystallisirt den zurückbleibenden noch unreinen Zimmtsäure-Zimmtäther mehrmals aus heissem Weingeist um.

Büschelförmig vereinigte, farblose Prismen, ohne Geruch, nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leichter in heissem und in Aether

löslich. Sie schmelzen bei 44°. — Bei der Destillation mit concentrirter Kalilauge wird der Zimmtsäure-Zimmtäther in Zimmtsäure und Zimmtalkohol zerlegt:

$$\underset{\text{Zimmtsäure-Zimmtäther}}{C_{18}H_{16}O_4} + 2\,HO = \underset{\text{Zimmtsäure}}{C_9H_8O_4} + \underset{\text{Zimmtalkohol.}}{C_9H_{10}O_2}$$

Mit Salpetersäure oder Chromsäure liefert er Bittermandelöl und Benzoesäure; mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Bittermandelöl; concentrirte Schwefelsäure zerlegt ihn in Zimmtsäure und einem braunen in Wasser löslichen Körper.

Chlor bildet Chlorstyracin.

§. 986. **Chlorstyracin** $C_{18}H_{12}Cl_4O_4$. Chlor führt den Zimmtsäure-Zimmtäther in eine zähe Masse über, die sich nicht in Wasser, aber in kochendem Alkohol und Aether löst und daraus wieder amorph abscheidet. — Bei der Destillation im Chlorgasstrom gehen eine chlorhaltige Flüssigkeit und eine krystallisirende chlorhaltige Säure über. Kali bildet mit dem Chlorstyracin, Chlorkalium, chlorzimmtsaures Kali und ein chlorhaltiges Oel.

§. 987. **Flüssiger Storax.** Braune, dickflüssige Masse, die stark und eigenthümlich riecht und aromatisch schmeckt. Sie enthält Styrol, Zimmtsäure, Styracin und Harz. Ihre Abstammung ist unbekannt.

Perubalsam ist der Saft von Myroxylon peruiferum. Er ist dunkelbraun, von Syrupsconsistenz, riecht stark und angenehm, schmeckt sehr bitter und enthält Zimmtsäure, Styracin und Harze.

Tolubalsam stammt von Myrospermum toluiferum, ist in frischem Zustande flüssig und gelb, wird mit der Zeit dunkler und erhärtet zuletzt. Er besitzt einen angenehmen Geruch, namentlich beim Schmelzen. Mit wenig Wasser destillirt giebt er geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffs:

Tolen $C_{10}H_{16}$, der bei etwa 160° siedet und in Berührung mit der Luft verharzt. — Für sich destillirt lässt er Toluol (§. 875) übergehen. —

Der Tolubalsam enthält noch freie Zimmtsäure und zwei Harze, von denen das eine leicht, das andere schwer löslich ist in kaltem Alkohol.

In einem weissen Balsam, der von einer Myrospermumart aus Centralamerika stammt, kommt das **Myroxocarpin** vor, welches sich aus der weingeistigen Lösung des Balsams in grossen, farblosen, glänzenden Krystallen absetzt; sie sind nicht in Wasser, leicht in heissem Alkohol und Aether löslich, besitzen keine Reaction auf Pflanzenfarben, schmelzen bei 115°, geben in höherer Temperatur ein Sublimat, Essigsäure und ein nicht krystallisirendes Harz. Kochende Kalilauge greift sie nicht an; Salpetersäure bildet damit in der Wärme Oxalsäure und ein Harz.

Chinongruppe.

§. 988. Diese Gruppe steht wie die vorhergehenden mit der Phenylgruppe in bestimmtem Zusammenhange. — Von der Constitution der Glieder

dieser Gruppe weiss man noch wenig; die wichtigsten sind die Chinasäure $C_{14} H_{22} O_{22}$, das Chinon $C_6 H_4 O_4$, das Hydrochinon $C_6 H_6 O_4$ und die Bichlorchinonsäure $C_6 H_2 Cl_2 O_8$.

Es scheint das Chinon der Aldehyd der Chinonsäure ($C_6 H_4 O_8$) und das Hydrochinon der dazu gehörige Alkohol zu sein; hiernach würden sich folgende Ableitungen von den Typen ergeben:

$\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$; Typus — $\left.\begin{matrix} C_6 H_2 O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$. Chinonsäurealdehyd (Chinon) — $\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$; Typus — $\left.\begin{matrix} C_6 H_2 O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$. Chinonsäure.

$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$; Typus — $\left.\begin{matrix} C_6 H_5 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Alkohol der Chinonsäure (Hydrochinon).

Chinasäure $C_{14} H_{22} O_{22} + 2$ aq.

§. 989. Sie kommt an Kalk gebunden in verschiedenen Chinarinden vor. — Die Rinden werden mit kaltem Wasser ausgezogen; der Auszug wird zur Fällung der Alkaloide, Chinin und Cinchonin, mit sehr wenig Kalkhydrat vermischt und das Filtrat durch Zusatz einer grösseren Menge Kalk von der Gerbsäure befreit; aus der fast farblosen und zum Syrup verdunsteten Lösung krystallisirt nach einigen Tagen der chinasaure Kalk, der aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Das Kalksalz zerlegt man mit der geeigneten Menge Oxalsäure oder fällt die Lösung desselben mit basischessigsaurem Bleioxyd und zersetzt das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff, verdunstet dann die Lösung der Chinasäure in sehr gelinder Wärme und reinigt endlich die sich abscheidenden noch gefärbten Krystalle, indem man sie in heissem Wasser löst und die Lösung über Schwefelsäure verdunsten lässt.

Prismen, die bei 155° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen, das Krystallwasser verlieren und wieder zu einer amorphen Masse erstarren; sie sind in $2\frac{1}{2}$ Thl. kaltem, in weit weniger kochendem Wasser, sehr wenig in starkem, leichter in gewöhnlichem Weingeist und fast nicht in Aether löslich.

Die Chinasäure bräunt sich bei 280°, beginnt zu kochen und entwickelt Wasser und ein brennbares Gas; in höherer Temperatur gehen Benzoesäure, Salicylaldehyd, Phenylalkohol, Benzin, Hydrochinon und nicht näher untersuchte Producte über, während ein kohliger Rückstand bleibt.

Concentrirte Schwefelsäure löst sie unter Gasentwickelung; beim Erhitzen wird schweflige Säure frei und die Masse verdickt sich.

Salpetersäure bildet Oxalsäure und wie es scheint noch eine andre Säure.

Mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure destillirt geht Chinon über. Bei Destillation mit einer Chlormischung treten Chlorsubstitutionsproducte des Chinons auf.

Zur Erkennung der Chinasäure und zur Nachweisung derselben in den Chinarinden kann man die zu prüfende Substanz mit etwas Braunstein und

Schwefelsäure destilliren; in dem kalten Theile des Apparates condensiren sich dann gelbe Nadeln des Chinons, welches sich ausserdem durch seinen characteristischen Geruch bemerkbar macht.

Die Chinasäure ist zweibasisch und die Salze sind meistens löslich in Wasser.

Chinasaures Ammoniak und Kali sind zerfliesslich.

Chinasaures Natron. Prismen, die sich in dem halben Gewicht Wasser lösen.

Chinasaurer Baryt $C_{14} H_{20} Ba_2 O_{22} + 12$ aq. In Wasser leicht lösliche Krystalle.

Chinasaurer Strontian $C_{14} H_{20} Sr_2 O_{22} + 20$ aq. Tafeln, welche in 2 Thl. kaltem Wasser löslich sind.

Chinasaurer Kalk $C_{14} H_{20} Ca_2 O_{22} + 2$ aq. Grosse Krystalle, in 6 Thl. Wasser von 16° löslich. Findet sich in den Chinarinden.

Chinasaure Magnesia krystallisirt blumenkohlartig und ist sehr leicht löslich.

Chinasaures Manganoxydul. Röthliche Blättchen.

Chinasaures Zinkoxyd. Blättchen oder blumenkohlartig gruppirte Krystalle.

Chinasaures Nickeloxyd. Grüne, gummige Masse.

Chinasaures Eisenoxyd. Röthlichgelbe, gummige Masse.

Chinasaures Kupferoxyd $C_{14} H_{20} Cu_2 O_{22} + 10$ aq. Blassblaue Nadeln, die durch Lösen des Kupferoxyds oder kohlensauren Kupferoxyds in überschüssigen Säuren und Verdunsten der Lösung erhalten werden. Aus der Lösung dieses Salzes scheidet sich nach einiger Zeit in der Kälte oder rascher beim Verdunsten ein basisches Salz, $C_{14} H_{20} Cu_2 O_{22}, 2 Cu O + 8$ aq., ab. Dieses wird auch erhalten durch Erhitzen der Chinasäurelösung mit überschüssigem kohlensaurem Kupferoxyd, oder indem man chinasauren Baryt mit der aequivalenten Menge Kupfervitriol zerlegt und dann die Lösung mit Barytwasser bis zur eintretenden Trübung versetzt. Es bildet kleine grüne, glänzende Krystalle, die in etwa 1200 Thl. Wasser von 18° und in weniger kochendem Wasser löslich sind.

Chinasaures Bleioxyd $C_{14} H_{20} Pb_2 O_{22} + 4$ aq. In Wasser leicht lösliche, spiessige Krystalle. Versetzt man die kochende Lösung mit etwas Ammoniak, oder fällt ein chinasaures Alkali mit basisch essigsaurem Bleioxyd, so fällt ein basisches Salz ($C_{14} H_{18} Pb_4 O_{22}, 4 Pb O$?) als flockiger Niederschlag.

Chinasaures Silberoxyd $C_{14} H_{20} Ag_2 O_{22} + 2$ aq. Eine mit kohlensaurem Silberoxyd gesättigte Lösung der Chinasäure lässt man in Vacuum verdunsten. Es bleiben weisse, warzige, am Lichte leicht schwarz werdende Krystalle.

Chinon $C_6 H_4 O_4$.

§. 990. Hydrochinon wird oxydirt oder Chinasäure mit Braunstein und Schwefelsäure behandelt:

$$\underset{\text{Chinasäure}}{C_{14} H_{22} O_{22}} + 8\,O = 2\,\underset{\text{Chinon.}}{C_6 H_4 O_4} + 2\,C\,O_4 + 14\,H\,O.$$

Man erhitzt in einem Apparat mit gut gekühlter Vorlage 1 Thl. Chinasäure (oder ein chinasaures Salz) mit etwa 4 Thl. Braunstein und 1 Thl. Schwefel-

säure, die mit der Hälfte Wasser verdünnt ist; die Masse bläht sich auf und entwickelt dichte Dämpfe, welche sich in der Vorlage zu gelben Nadeln von Chinon condensiren.

Das Chinon krytallisirt in goldgelben, glänzenden Nadeln, die bei etwa 100⁰ schmelzen, sublimirbar sind und dabei einen penetranten zu Thränen reizenden Geruch entwickeln; in kaltem Wasser sind sie kaum, in Alkohol und Aether leichter löslich und die ätherische Lösung zersetzt sich rasch. —

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Chinon verkohlt, von verdünnter Salpetersäure und Salzsäure mit gelber Farbe gelöst; mit concentrirter Salzsäure bildet es eine erst braune, später farblose Lösung, die Chlorhydrochinon enthält; gasförmige Salzsäure erzeugt dasselbe Product. —

Chlor verwandelt es in Trichlorchinon, eine Mischung von Salzsäure und chlorsaurem Kali in Perchlorchinon oder Chloranil.

Beim Verdunsten mit Kali oder Ammoniak bleibt eine braune in kochendem Wasser lösliche Masse.

Wird über Chinon trockenes Ammoniakgas geleitet, so entweicht Wasser und es bildet sich eine smaragdgrüne krystallinische Masse, dessen wässrige Lösung sich rasch zersetzt (Chinonamid, $\text{Є}_6H_5NO_2$+aq.?).

Reducirende Substanzen, wie schweflige Säure, Zinnchlorür u. s. w. führen das Chinon erst in eine grüne Verbindung des Chinons mit Hydrochinon über, dann entsteht farbloses Hydrochinon.

Schwefelwasserstoff färbt die Lösung des Chinons grün und scheidet einen flockigen Niederschlag ab.

Tellurwasserstoff und Jodwasserstoff verwandeln das Chinon in Hydrochinon, zugleich wird Tellur oder Jod abgeschieden. Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Blausäure wirken nicht auf Chinon ein.

Das Chinon reagirt nicht auf Pflanzenfarben und fällt nicht neutrale Silber-, Blei- oder Kupferlösung; in basisch essigsaurem Bleioxyd bringt es einen gelben, gelatinösen Niederschlag hervor.

Chlorsubstitutionsproducte des Chinons.

§. 991. **Chlorchinon** $\text{Є}_6H_3\text{Єl}O_4$. — 1 Thl. chinasaures Kupferoxyd wird mit 4 Thl. einer Mischung von 2 Thl. Braunstein, 3 Thl. Kochsalz und 4 Thl. mit dem dreifachen Wasser verdünnter Schwefelsäure destillirt; das Destillationsgefäss setzt man mit der Vorlage durch eine lange, kalt gehaltene Glasröhre in Verbindung; in letzterer condensiren sich Krystalle von Perchlorchinon, in die Vorlage geht ein bald erstarrendes Oel über, das durch Waschen mit kaltem Alkohol in sich lösendes Chlorchinon und Trichlorchinon und ungelöst bleibendes Bichlorchinon zerlegt wird. Aus der alkoholischen Lösung werden mit Wasser Chlorchinon und Trichlorchinon gefällt, die man durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol trennt; es schiessen zuerst aus der Lösung grosse Blättchen des Trichlorchinons, später Nadeln des Chlorchinons an.

Lange gelbe Nadeln, leicht in Aether, ziemlich in Alkohol, Essigsäure und kochendem Wasser löslich; die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen; die Krystalle schmelzen bei 100⁰ zu einem gelben, aromatisch riechendem Oel.

Von schwefliger Säure wird das Chlorchinon gelöst und in Chlorhydrochinon verwandelt.

§. 992. Bichlorchinon $C_6 H_2 Cl_2 O_4$. Darstellung siehe §. 991. Gelbe glänzende Prismen, nicht in Wasser, kaum in kaltem, leicht in kochendem Alkohol und in Aether löslich; sie schmelzen bei 150°. — Von heisser Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure wird das Bichlorchinon aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten wieder heraus. — Kalilauge und Ammoniak lösen es mit brauner Farbe. — Schweflige Säure führt es beim Kochen in Bichlorhydrochinon über.

§. 993. Trichlorchinon $C_6 H Cl_3 O_4$. Chlor wirkt heftig auf Chinon ein und bildet diese Verbindung; vergl. auch §. 991. Bei 160° schmelzende und schon in niedrigerer Temperatur sublimirende kleine gelbe Prismen, nicht in Wasser, leicht in Aether und kochendem Alkohol löslich, auch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure werden sie aufgenommen. — Kalilauge löst das Trichlorchinon mit brauner Farbe und aus der Lösung setzen sich lange rothe Nadeln ab, aus denen Salzsäure rothe Nadeln einer eigenthümlichen Säure abscheidet; mit concentrirtem Ammoniak bildet es ebenfalls kleine braune Krystalle.

Schweflige Säure führt das Trichlorchinon in Trichlorhydrochinon über.

§. 994. Perchlorchinon, Chloranil $C_6 Cl_4 O_4$. Es entsteht beim Kochen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali aus Chinon, Phenylalkohol, Trinitrophenylalkohol, Anilin, Salicin, Salicylaldehyd, Salicylsäure und Isatin, so wie verschiedenen Substitutionsproducten der genannten Substanzen. — Blassgelbe, metallisch glänzende Blättchen, die bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren, ohne vorher zu schmelzen, bei raschem Erhitzen sich zum Theil zersetzen, sich nicht in Wasser, kaum in kaltem Alkohol, etwas mehr in kochendem und in Aether lösen. — Von Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure wird das Perchlorchinon nicht angegriffen; schweflige Säure verwandelt es in Perchlorhydrochinon. — Heisse verdünnte Kalilauge löst es mit rother Farbe, beim Erkalten scheiden sich Krystalle von bichlorchinonsaurem Kali ab. Von Schwefelkalium wird es leicht aufgenommen; die gelbe Lösung färbt sich an der Luft schwarz, giebt aber frisch bereitet mit Salzsäure einen gelblichweissen Niederschlag. — Mit wässrigem Ammoniak erwärmt bildet es Bichlorchinonaminsaures Ammoniak, mit weingeistigem Ammoniak entsteht ausserdem noch Bichlorchinonamid.

Hydrochinon $C_6 H_6 O_4$.

§. 995. Es entsteht bei trockner Destillation der Chinasäure und durch Einwirkung reducirender Substanzen auf Chinon. — Schweflige Säure leitet man durch eine Mischung von Chinon und Wasser, bis eine klare Lösung entstanden ist und verdunstet zur Krystallisation.

Farblose und geruchlose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen, leicht schmelzbar und wieder krystallinisch erstarrend, bei vorsichtigem Erhitzen der Benzoesäure ähnlich sublimirend, bei raschem Erhitzen zum Theil in Chinon und eine Verbindung von Chinon und Hydrochinon zersetzt werdend.

Oxydirende Substanzen — Eisenchlorid, salpetersaures Silberoxyd, chromsaures Kali, Chlor und Salpetersäure — verwandeln das Hydrochinon in grüne Krystalle der Verbindung des Chinons mit Hydrochinon.

Die wässrige Lösung des essigsauren Kupferoxyds wird gelb gefärbt, beim Erhitzen fällt Kupferoxydul und Chinon verflüchtigt sich.

Kali und Ammoniak führen es in eine braune humusartige Substanz über.

Hydrochinon löst sich in einer erwärmten Bleizuckerlösung und beim Erkalten scheiden sich Krystalle, $C_6H_6O_4$, $2\,C_2H_3PbO_4 + 3$ aq., ab.

Schwefelwasserstoff durch die auf 40° erwärmte Hydrochinonlösung geleitet scheidet farblose Nadeln ab: $4\,C_6H_6O_4$, $2\,HS$; durch die kalte Hydrochinonlösung geleitet bildet es kleine glänzende Krystalle: $3\,C_6H_6O_4$, $2\,HS$. — Beiderlei Krystalle entwickeln beim Schmelzen für sich, oder in feuchtem Zustande an der Luft, oder beim Kochen ihrer wässrigen oder weingeistigen Lösung Schwefelwasserstoff und hinterlassen Hydrochinon.

Chlorsubstitutionsproducte des Hydrochinons.

Sie werden durch Einwirkung reducirender Substanzen aus den Chlorsubstitutionsproducten des Chinons erhalten.

§. 996. Chlorhydrochinon $C_6H_5ClO_4$. (Vergl. §§. 990, 991.) Farblose, büschelförmig vereinigte Nadeln, von schwachem Geruch, die leicht schmelzen und zum Theil in weissen, glänzenden Blättchen subliminen, zum Theil zersetzt werden; in Wasser, Alkohol und Aether sind sie leicht löslich. Silberlösung wird von der Lösung reducirt und die Flüssigkeit nimmt den Geruch nach Chinon an.

Eisenchlorid scheidet rothbraune ölige Tropfen ab, welche sich nach einiger Zeit in dunkelgrüne Krystalle verwandeln, die eine Verbindung von Chlorchinon und Chlorhydrochinon sind. Ammoniak färbt die Lösung blau, dann grün, zuletzt rothbraun.

§. 997. Bichlorhydrochinon $C_6H_4Cl_2O_4$. (Vergl. §. 992). Farblose, bei etwa 164° schmelzende aber schon bei 120° sublimirende Krystalle, die wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether und heisser Essigsäure löslich sind. Von kochender Salzsäure werden sie wenig, von erwärmter concentrirter Schwefelsäure leicht ge-

löst und krystallisiren daraus beim Erkalten. Salpetersäure führt sie in Bichlorchinon über, ebenso verhält sich überschüssiges Eisenchlorid; wird dieses in unzureichender Menge zugefügt, so fallen dunkle Krystalle einer Verbindung von Bichlorchinon mit Bichlorhydrochinon.

Von Ammoniak und Kali wird das Bichlorhydrochinon gelöst; die Lösungen färben sich an der Luft und setzen einen dunklen Niederschlag ab.

Das Bichlorhydrochinon röthet Lackmus und bringt in alkoholischer Bleizuckerlösung einen Niederschlag hervor.

§. 998. Trichlorhydrochinon $C_6 H_3 Cl_3 O_4$. (Vergl. §. 993.) Farblose, schwach aromatisch riechende Blättchen, über 130° schmelzend und sublimirbar; in kaltem Wasser sind sie wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. — Salpetersäure, Silberlösung und Eisenchlorid bilden eine Verbindung von Trichlorchinon mit Trichlorhydrochinon. — Kali und Ammoniak bilden farblose, aber an der Luft braun werdende Lösungen; aus der kalischen Lösung fällt Salzsäure gelbe und blauschwarze Krystalle, aus der ammoniakalischen einen amorphen, fleischfarbenen Niederschlag.

Die alkoholische Lösung röthet Lackmus und fällt Bleizucker weiss.

§. 999. Perchlorhydrochinon $C_6 H_2 Cl_4 O_4$. (Vergl. §. 994.) Farblose und geruchlose Blättchen, die sich bei 160° schwach, bei 220° stärker bräunen, darauf sublimiren und erst in höherer Temperatur schmelzen, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Salpetersäure, Eisenchlorid und Silberlösung fällen gelbe Blättchen, die wahrscheinlich Perchlorchinon sind; unterchlorigsaures Natron bildet grüne, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln, die beim Erhitzen ebenfalls Perchlorchinon geben und einen Rückstand von Kohle lassen.

Weingeistiges Perchlorhydrochinon reagirt sauer und fällt Bleizucker.

Grünes Hydrochinon, Verbindung von Chinon mit Hydrochinon $C_6 H_4 O_4, C_6 H_6 O_4$.

§. 1000. Es bildet sich beim Vermischen von Chinonlösung mit Hydrochinonlösung, bei Behandlung des Hydrochinons mit oxydirenden — Chlorwasser, Eisenchlorid, Salpetersäure, Silberlösung, chromsaures Kali, — oder des Chinons mit reducirenden Substanzen, — schweflige Säure, Zinnchlorür, Zink und Schwefelsäure, electrischer Strom. —

Schöne grüne Krystalle, die wie die Flügeldecken der Goldkäfer glänzen, leicht schmelzen, zum Theil unzersetzt, zum Theil als Chinon sublimiren. In Alkohol und Aether und kochendem Wasser sind sie leicht, in kaltem Wasser wenig löslich; beim Kochen mit Wasser entweicht Chinon und Hydrochinon bleibt in der Lösung.

Ammoniak nimmt es mit grüner Farbe auf, die Lösung bräunt sich aber an der Luft.

Die weingeistige Lösung scheidet aus salpetersaurem Silberoxyd auf Zusatz von Ammoniak metallisches Silber ab.

Schweflige Säure verwandelt es in Hydrochinon.

Die Chlorsubstitutionsproducte des Chinons und des Hydrochinons gehen Verbindungen ein. Sie bilden sich beim Vermischen der Lösungen, und wenn die Chlorsubstitutionsproducte des Chinons mit reducirenden, oder des Hydrochinons mit oxydirenden Substanzen zusammenkommen.

a. $C_6 H_3 Cl O_4$, $C_6 H_5 Cl O_4$. Braune krystallinische Masse, in braunen Nadeln sublimirend.

b. $C_6 H_2 Cl_2 O_4$, $C_6 H_4 Cl_2 O_4 + 4$ aq. Violette Krystalle, die schon bei 70°, über Schwefelsäure, und in Berührung mit Schwefelsäure oder Alkohol das Krystallwasser verlieren und gelb werden; bei 120° schmelzen sie zu einer rothen Flüssigkeit und geben ein Sublimat von Bichlorchinon und Bichlorhydrochinon. In kaltem Wasser sind sie wenig, in heissem, in Alkohol und Aether leicht löslich; von Kali und Ammoniak werden sie mit grüner Farbe, die rasch in roth übergeht, gelöst.

c. $C_6 H Cl_3 O_4$, $C_6 H_3 Cl_3 O_4$. Scheint sich beim Kochen von Trichlorchinon mit nicht überschüssiger schwefliger Säure zu bilden; die braune Flüssigkeit setzt an der Oberfläche Oeltropfen ab.

d. $C_6 Cl_4 O_4$, $C_6 H_2 Cl_4 O_4$. Es entsteht wahrscheinlich aus Perchlorhydrochinon und Silberlösung.

Bichlorchinonsäure, Chloranilsäure $C_6 H_2 Cl_2 O_8 + 2$ aq.

§. 1001. Perchlorchinon wird in heisser Kalilauge gelöst und mit Salzsäure aus der Lösung die Bichlorchinonsäure gefällt.

Röthliche Blättchen, beim Erhitzen im Röhrchen zum Theil sublimirend, zum Theil zersetzt werdend. Das Krystallwasser entweicht bei 115°. In reinem Wasser ist die Bichlorchinonsäure mit violetter Farbe löslich, Salzsäure und Salpetersäure fällen sie wieder aus der Lösung.

Die Bichlorchinonsäure ist zweibasisch.

Bichlorchinonsaures Kali $C_6 K_2 Cl_2 O_8 + 2$ aq. Perchlorchinon wird in heisser Kalilauge gelöst; beim Erkalten scheiden sich rothe Krystalle ab, die in Wasser und Alkohol mit Purpurfarbe, in Kalilauge wenig löslich sind.

Bichlorchinonsaurer Baryt. Rothbraune Blättchen, wenig löslich in kochendem Wasser.

Bichlorchinonsaures Eisenoxyd. Dunkler Niederschlag.

Bichlorchinonsaures Kupferoxyd. Bräunlicher Niederschlag.

Bichlorchinonsaures Bleioxyd. Brauner Niederschlag.

Bichlorchinonsaures Silberoxyd $C_6 Ag_2 Cl_2 O_8$. Rothbrauner Niederschlag.

Das Perchlorchinon ist vielleicht das Chlorür der Bichlorchinonsäure; das

Bichlorchinon könnte das Chlorür der noch unbekannten Chinonsäure ($C_6 H_4 O_8$) sein.

§. 1002. Bichlorchinonamid (Chloranilamid) $C_6 H_4 Cl_2 N_2 O_4$ $\left[N_2 \begin{cases} C_6 Cl_2 O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{cases}\right]$. Beim Erwärmen des Perchlorchinons mit weingeistigem Ammoniak löst sich ein Theil, während Bichlorchinonamid mit braunrother Farbe ungelöst bleibt; dieser Rückstand wird in möglichst schwach erwärmtem Weingeist, dem etwas Kali zugesetzt ist, aufgelöst; filtrirt und noch heiss mit Salzsäure versetzt, welche das Bichlorchinonamid fällt.

Rothes, aus kleinen Nadeln bestehendes Pulver, das nicht in Wasser, wenig in Alkohol und Aether löslich ist und beim Erhitzen theilweise unzersetzt sublimirt.

Von kochender Salzsäure wird es nicht angegriffen; concentrirte Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe, Wasser fällt es wieder. — Ammoniak löst es nicht. Kochende Kalilauge entwickelt Ammoniak und bildet bichlorchinonsaures Kali.

§. 1003. Bichlorchinonaminsäure (Chloranilaminsäure) $C_6 H_3 Cl_2 N O_6 + 5$ aq. $\left[\begin{matrix} N H_2 (C_6 Cl_2 O_4) \\ H \end{matrix}\Big\} O_2\right]$. Das Ammoniaksalz entsteht beim Lösen des Perchlorchinons in wässrigem Ammoniak, und krystallisirt nach dem Erkalten heraus. — Säuren fällen aus der Lösung die Bichlorchinonaminsäure, die man aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Lange, schwarze, in Wasser wenig lösliche Nadeln. Kaustisches Kali entwickelt Ammoniak und bildet Bichlorchinonsaures Kali. — Kochende Schwefelsäure oder Salzsäure bilden Bichlorchinonsäure.

Bichlorchinonaminsaures Ammoniak $C_6 H_2 (N H_4) Cl_2 N O_6 + 4$ aq. Kastanienbraune Nadeln, in Wasser mit Purpurfarbe löslich. Die Lösung fällt Metallsalze.

In Barytlösung entsteht ein brauner, in der heissen Flüssigkeit löslicher Niederschlag. Essigsaures Kupferoxyd wird grünbraun, essigsaures Bleioxyd braunroth gefällt.

Bichlorchinonsaures Silberoxyd $C_6 H_2 Ag Cl_2 N O_6$ ist ein brauner flockiger, zuweilen krystallinischer Niederschlag.

Oxyphenylgruppe.

§. 1004. Die beiden Glieder dieser Gruppe, die Oxyphensäure $C_6 H_6 O_4$ und die Styphninsäure $C_6 H_3 (N O_4)_3 O_4$, unterscheiden sich vom Phenylalkohol und der Pikrinsäure nur durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. Sauerstoff.

Die Eigenschaften lassen ebenfalls auf einen Zusammenhang mit der Phenylgruppe schliessen.

Oxyphensäure (Brenzcatechin, Brenzmoringerbsäure) $Є_6 Ħ_6 O_4$.

Isomerisch mit Hydrochinon.

§. 1005. Sie bildet sich bei der Destillation der Catechusäure, der Moringerbsäure, der Morinsäure, des Kinos, wahrscheinlich des Ammoniakgummis und Peucedanins und findet sich im rohen Holzessig.

Catechu wird gepulvert und mit Sand gemengt der trocknen Destillation in einer geräumigen Retorte unterworfen. Das Destillat filtrirt man durch ein genässtes Filter, überlässt es der freiwilligen Verdunstung, presst die Krystalle zwischen Papier und unterwirft sie der Sublimation.

Rhombische, schwach und angenehm riechende Krystalle, leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, zwischen 111° und 112° schmelzend, schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstend und zwischen 240° und 245° siedend; das ölige Destillat erstarrt zu schönen Krystallen.

Bei Destillation über Kali, Kalk und Baryt wird die Oxyphensäure nicht verändert.

Die Lösung in den kaustischen und kohlensauren Alkalien absorbirt an der Luft Sauerstoff und färbt sich immer dunkler.

Die wässrige Lösung reagirt kaum sauer, reducirt Gold-, Silber- und Platinlösung, in der Siedhitze mit Kali versetzten Kupfervitriol, giebt mit chromsaurem Kali eine schwarze Flüssigkeit, färbt Eisenchlorid tief grün, welche Färbung durch Alkalien in roth übergeht, fällt nicht Leim und Chininsalze und bringt in Bleizucker einen weissen Niederschlag ($Є_6 Ħ_4 Pb_2 O_4$) hervor.

Von Salpetersäure wird sie in Oxalsäure und geringe Mengen einer andern Säure (Styphninsäure?) verwandelt.

Bei Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali entsteht Chloranil.

Styphninsäure (Oxyphensäure) $Є_6 Ħ_3 (N O_4)_3 O_4$.

§. 1006. Aus dem Ammoniakgummi, der Asa foetida, dem Galbanum und andern Gummiharzen, ferner aus dem Fernambukextract, Gelbholzextract, Sandelholzextract, dem Peucedanin und Euxanthin bei Behandlung mit Salpetersäure entsteht die Styphninsäure.

Man trägt 1 Thl. käuflichen Fernambukextract in 4 bis 6 Thl. Salpetersäure von 1,37 spec. Gew., die auf 40° erwärmt ist, erhitzt wenn die stürmische Gasentwickelung vorüber ist so lange unter Zusatz frischer Säure, bis auf Wasserzusatz die Styphninsäure als sandiges Pulver fällt, verwandelt dieses in das Kalisalz, welches aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und mit Salpetersäure zerlegt wird und krystallisirt endlich die abgeschiedene Styphninsäure aus heissem absolutem Alkohol um.

Blassgelbe Säulen oder Tafeln, schmelzbar, zum Theil unzersetzt sublimirbar und auch beim Kochen mit Wasser verdampfend; bei raschem Erhitzen verpuffen sie. Die Säure löst sich in 104 Th. Wasser von 25° und in 88 Th. Wasser von 62°, in geringerer Menge starker Essigsäure und leicht in Alkohol und Aether; die Lösung reagirt stark sauer und färbt die Haut gelb.

Von kochender Salpetersäure oder Salzsäure wird sie ohne Zersetzung gelöst; Königswasser verwandelt sie in Oxalsäure, concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie in der Wärme.

Das Pulver der Säure auf Kalium gestreut, entflammt sich bei schwachem Drucke.

Zink, Eisen und Schwefeleisen werden mit geringer Entwickelung von Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff gelöst.

Weingeistiges Schwefelammonium färbt die Säure braunroth und beim Verdunsten bleiben Schwefel, eine schwarze Masse und ein durch Wasser ausziehbares Ammoniaksalz.

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Weingeist entsteht kein Styphninsäureäther.

Die Styphninsäure ist zweibasisch. Die Salze verpuffen beim Erhitzen.

Styphninsaures Ammoniak. Neutrales $C_6\,H\,(N\,H_4)_2\,(N\,O_4)_3\,O_4$. Orangefarbene Nadeln. — Saures $C_6\,H_2\,(N\,H_4)\,(N\,O_4)_3\,O_4$. Grosse pomeranzengelbe Nadeln.

Styphninsaures Kali. Neutrales. $C_6\,H\,K_2\,(N\,O_4)_3\,O_4$. In Wasser wenig lösliche, gelbe Nadeln. Saures. $C_6\,H_2\,K\,(N\,O_4)_3\,O_4 + 2$ aq. Hellgelbe, haarfeine verfilzte Nadeln, die bei 100° das Krystallwasser verlieren.

Styphninsaures Natron. Neutrales $C_6\,H\,Na_2\,(NO_4)_3\,O_4 + 5$ aq. Hellgelbe, oft zu Warzen vereinigte, leicht lösliche Nadeln. Das saure Salz krystallisirt nicht.

Styphninsaurer Baryt $C_6\,H\,Ba_2\,(N\,O_4)_3\,O_4 + 4$ aq. Orangegelbe, wenig lösliche Nadeln.

Styphninsaurer Strontian $C_6\,H\,Sr_2\,(N\,O_4)_3\,O_4 + 4$ aq. Grosse, aus hellgelben Nadeln zusammengesetzte Warzen; in Wasser leichter löslich, als das Barytsalz.

Styphninsaurer Kalk. $C_6\,H\,Ca_2\,(N\,O_4)_3\,O_4 + 7$ aq. In Wasser sehr lösliche Nadeln, die zu Warzen vereinigt sind. Das Magnesiasalz ist leicht löslich, das Zink- und Cadmiumsalz sind zerfliesslich; das Nickelsalz besteht aus gelben leicht löslichen Nadeln, das Nickel-Kalisalz aus braunen Krystallkrusten, das Kobaltsalz aus braunen, leicht löslichen Nadeln, das Kobalt-Ammoniaksalz aus gelbbraunen Nadeln, das Kobalt-Kalisalz aus braunen Warzen; das Mangansalz bildet gelbe Tafeln, die bei 100° 10 Aeq. Krystallwasser verlieren.

Styphninsaures Eisenoxydul. Schwarzgrüne, schwierig zu erhaltende Krystalle. — Styphninsaures Eisenoxyd. Gelbe Nadeln.

Styphninsaures Kupferoxyd $C_6\,H\,Cu_2\,(N\,O_4)_3\,O_4 + 2$ aq. Grüne Nadeln. Löst man kohlensaures Kupferoxyd in saurem styphninsaurem Ammoniak, so erhält man braune, leicht lösliche Krystalle. — Styphninsaures Kali-Kupferoxyd $C_6\,H\,K\,Cu\,(N\,O_4)_3\,O_4 + 4$ aq. Braune, warzig gruppirte und stark detonirende Nadeln, die durch Digestion des sauren Kalisalzes mit kohlensaurem Kupferoxyd dargestellt werden.

Styphninsaures Bleioxyd. Das neutrale Salz ist unbekannt. Beim Vermischen von Styphninsäure mit Bleizuckerlösung fällt ein gelber flockiger

Niederschlag, $C_6 H_2 Pb (N O_4)_3 O_4$, 3 Pb O + 2 aq., der schon bei starkem Druck explodirt.

Styphninsaures Silberoxyd $C_6 H Ag_2 (N O_4)_3 O_4$. Auf 60° erwärmte Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und styphninsaurem Kali setzen beim Erkalten grosse Nadeln oder Blätter ab, die sich schwer in Wasser lösen und beim Kochen mit Wasser Silber abscheiden.

Indigogruppe.

§. 1007. Da aus den Verbindungen dieser Gruppe durch verschiedene Reactionen Phenylalkohol, Pikrinsäure, Anilin, Salicylsäure, Perchlorchinon u. s. w. entstehen, so ist dadurch der Zusammenhang mit den vorhergehenden Gruppen erwiesen. Die rationellen Formeln der Verbindungen — ihre Ableitung von den Typen — können noch nicht mit Sicherheit angegeben werden. Die wichtigsten derselben sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Indigblau $C_8 H_5 N O_2$. —

Indigweiss $C_{16} H_{12} N_2 O_4$ = 2 Aeq. Indigblau + 2 H.

Isatin $C_8 H_5 N O_4$ = Indigblau + 2 O.

Isatinsäure $C_8 H_7 N O_6$ = Isatin + 2 H O.

Isatyd $C_{16} H_{12} N_2 O_8$ = 2 Aeq. Isatin + 2 H.

Indin $C_{16} H_{10} N_2 O_4$ = 2 Aeq. Indigblau.

Indigblau $C_8 H_5 N O_2$.

§. 1008. In den Handel wird aus Ostindien, Mexico, Südamerika, Aegypten u. a. O. unter dem Namen Indigo ein blaues Farbematerial gebracht, welches ausser Indigblau noch verschiedene andere Stoffe enthält. — Das Indigblau kommt in der Natur nicht fertig gebildet vor, sondern in verschiedenen Pflanzen ist Indigweiss (§. 1009) enthalten, welches durch Oxydation in Indigblau übergeht.

Das Indigweiss findet sich in verschiedenen Arten der Gattung Indigofera (I. tinctoria. I. argentea, I. disperma,) ferner in Nerium tinctorium, Polygonum tinctorium, Isatis tinctoria u. s. w.

Man bringt die Stengel und Blätter der in Blüthe stehenden Pflanzen in grosse Behälter, worin man sie mit Wasser übergossen einige Zeit stehen lässt; es tritt Gährung ein, nach deren Beendigung man die Flüssigkeit in andere Behälter ablässt und nun durch Schlagen mit Schaufeln möglichst mit der Luft in Berührung bringt; das gelöste Indigweiss geht bei dieser Operation in unlösliches Indigblau über, welches man nach einigen Stunden Ruhe mit grossen Mengen Wasser erhitzt, auf Tüchern abtropfen lässt, dann an der Sonne trocknet und in dieser Form in den Handel bringt.

Um aus dem Indigo reines Indigblau darzustellen, kann man ihn, wenn nur geringe Mengen dargestellt werden sollen, der Sublimation unterwerfen. Man erhitzt in einem flachen Schälchen nur einige Grammen des gestossenen Indigo sehr vorsichtig — nur auf etwa 230° — und entfernt von Zeit zu Zeit das Netzwerk von Krystallen, welches sich an der Oberfläche bildet. Bei Behandlung grösserer Mengen Indigo auf diese Weise tritt Zersetzung ein.

Auf nassem Wege erhält man leichter reines Indigblau, indem es erst durch reducirende Mittel in lösliches Indigweiss und dieses dann wieder durch Oxydation in Indigblau verwandelt wird. In der Färberei nennt man eine Lösung des Indigweisses, Indig-Küpe; das zu färbende Zeug wird in die Auflösung getaucht und dann der Luft ausgesetzt, wobei sich das entstehende Indigblau so innig mit dem Zeuge vereinigt, dass es nicht mehr weggewaschen werden kann.

Zur Bereitung der Indigküpe wendet man folgende Methoden an:

Indigblau wird mit Eisenvitriol, gelöschtem Kalk und Wasser vermischt; das durch den Kalk gefällte Eisenoxydul verwandelt sich in Oxyd auf Kosten des Wassers, dessen Wasserstoff an das Indigblau tritt und es in Indigweiss überführt, welches sich in dem Kalkwasser löst. — Im Kleinen kann man 1 Thl. gepulverten Indigo mit 2 Thl. Eisenvitriol, 3 Thl. Kalk und 150 bis 200 Thl. Wasser vermischt in einer verschlossenen Flasche stehen lassen; die abgegossene klare, gelbe Lösung setzt an der Luft Indigblau ab.

Schwefelarsen und Kalilauge werden mit dem Indigo zusammengebracht; das arsenigsaure Kali bewirkt die Reduction und verwandelt sich in arsensaures Salz. — Man vermischt Indigo mit einer kalischen Lösung des Zinnoxyduls; letzteres oxydirt sich zu Zinnoxyd. Waid (Isatis tinctoria) wird in auf 90° erwärmtes Wasser gebracht und nach einiger Zeit mit Kalk, Indigo, etwas Kleie und Krapp vermischt; es tritt Gährung und in Folge davon Bildung von Indigweiss ein, das sich in der alkalischen Flüssigkeit löst. — Man wendet auch eine Küpe an, welche nur aus Kleie, Indigo, Kali und Krapp ohne Zusatz von Waid bereitet wird. — Zuweilen benutzt man faulenden Urin zur Küpe, wobei das auftretende Ammoniak als Lösungsmittel des Indigweisses dient.

Um auf nassem Wege krystallisirtes Indigblau zu erhalten, kann man Traubenzucker in kalischer Lösung anwenden. In einem geräumigen Kolben übergiesst man 125 Thl. Indigopulver mit kochendem Alkohol, fügt 200 Thl. einer sehr concentrirten Lösung von Natron in kochendem Alkohol und eine alkoholische Traubenzuckerlösung hinzu, füllt den Kolben vollständig mit kochendem Alkohol, verschliesst ihn und lässt stehen; die klar abgegossene Flüssigkeit setzt an der Luft krystallisirtes Indigblau ab.

Das sublimirte Indigblau besteht aus kleinen sechsseitigen Säulen; das auf nassem Wege dargestellte ist in der Regel amorph, von dunkelblauer Farbe mit einem Stich ins Purpurrothe und wird beim Reiben kupferroth und metallisch glänzend; es ist ohne Geruch und Geschmack und unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen und den verdünnten Säuren und Alkalien.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech verflüchtigt es sich in purpurfarbenen Dämpfen, bei trockner Destillation wird es zersetzt und liefert Blausäure, Ammoniak, Anilin und empyreumatisches Oel mit Hinterlassung von Kohle.

Englische und Nordhäuser Schwefelsäure lösen das Indigblau und bilden eigenthümliche Säuren.

Schwefelsäureanhydrid giebt mit dem Indigblau eine carmoisinrothe, in Wasser mit blauer Farbe lösliche Masse.

Verdünnte Chromsäure und Salpetersäure verwandeln das Indigblau in Isatin:

$$\underset{\text{Indigblau}}{C_8H_5NO_2} + 2\,O = \underset{\text{Isatin.}}{C_8H_5NO_4},$$

concentrirte Chromsäure zerstört es vollständig; concentrirte Salpetersäure bildet erst Nitrosalicylsäure, dann Pikrinsäure.

Verdünnte Kalilauge ist ohne Einwirkung; concentrirte Kalilauge löst das Indigblau beim Kochen mit braungelber Farbe, und vermischt man nach dem Erkalten mit Wasser, so setzt die Lösung an der Luft Indigblau und auf Zusatz von Säuren einen schmutzig rothen Niederschlag (Chrysanilsäure?) ab. Wahrscheinlich wird ein Theil des Indigblau in Isatinsäure, ein andrer in Indigweiss verwandelt:

$$\underset{\text{Indigblau}}{3\,C_8H_5NO_2} + KHO_2 + 2\,HO = \underset{\text{Isatinsaures Kali}}{C_8H_6KNO_6} + \underset{\text{Indigweiss.}}{C_{16}H_{12}N_2O_4}$$

Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht unter Wasserstoffentwickelung Anthranilsäure (§. 780) oder (wenn auf 300° erhitzt wird) Salicylsäure; bei der Destillation mit Kalihydrat geht Anilin über.

Kommen die Alkalien oder alkalischen Erden bei Gegenwart reducirender Substanzen mit dem Indigblau zusammen, so entsteht Indigweiss. (Siehe oben. Diese Substanzen sind Phosphor, schwefligsaure und phosphorigsaure Salze, Schwefelkalium, Schwefelcalcium, Schwefelarsen, Manganoxydul-, Eisenoxydul- und Zinnoxydulsalze, Eisen, Zink, Zinn, Zucker u. s. w.)

Trocknes Chlor und Brom wirken bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° nicht auf Indigblau ein; ist letzteres in Wasser vertheilt, so bilden sich Chlor- oder Brom-Substitutionsproducte des Isatins, Phenylalkohols und Anilins. Jod ist ohne Einwirkung auf in Wasser vertheilten Indigo.

Der einzige werthvolle Bestandtheil des käuflichen Indigos ist das Indigblau und der Preis richtet sich daher nach dem Gehalt an letzterem. — Um diesen Gehalt zu bestimmen sind mehrere Methoden angegeben, welche auf Entfärbung einer Indigolösung durch oxydirende oder Chlor abgebende Stoffe beruhen. Folgende lässt sich leicht ausführen und giebt übereinstimmende Resultate: 1 Grm. Indigo wird mit 10 Grm. rauchender Schwefelsäure zerrieben, die Lösung nach einigen Stunden mit 1 Liter Wasser und 50 Grm. concentrirter Salzsäure zum Kochen erhitzt und aus einer Burette so lange eine Lösung von 1/4 Grm. chlorsaurem Kali in 100 Cc. Wasser hinzugetropft, bis die blaue Farbe in braunroth übergeführt ist. Je mehr von letzterer Lösung erforderlich ist, desto mehr Indigblau enthält der Indigo.

Indigweiss $C_{16}H_{12}N_2O_4$.

§. 1009. Die nach einer der im vorigen §. angegebenen Methoden dargestellte alkalische Lösung von Indigweiss wird mittelst eines Hebers in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben gebracht, mit kochender Salzsäure versetzt und der Niederschlag von Indigweiss so lange in dem wohlverschlossenen Kolben gelassen, bis er sich vollständig abgesetzt hat; man entfernt dann die überstehende Flüssigkeit mit einem Heber, bringt den Niederschlag aufs Filter, wäscht rasch aus und trocknet im luftleeren Raum.

Das Indigweiss besitzt eine etwas graue Farbe, ist ohne Geruch und Geschmack, löst sich nicht in Wasser, aber mit gelber Farbe in Alkohol und Aether; die trockne Substanz so wie die Lösungen bläuen sich an der Luft. — Beim gelinden Erwärmen an der Luft färbt es

sich sogleich blau, beim Erhitzen im luftleeren Raum entweicht etwas Wasser und Indigblau und es tritt Verkohlung ein.

Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure sind ohne Einwirkung; geringe Mengen verdünnter Salpetersäure färben das Indigweiss blau, grössere Mengen der Säure zerstören die Farbe wieder.

Rauchende Schwefelsäure löst es mit Purpurfarbe, auf Zusatz von Wasser nimmt die Lösung eine blaue Farbe an.

Die kaustischen und kohlensauren Alkalien und die alkalischen Erden bilden mit dem Indigweiss gelbe Lösungen, die an der Luft Indigblau abscheiden und mit den Metallsalzen Niederschläge geben.

Indigweiss geht mit Kalk eine leicht und eine schwer lösliche Verbindung ein. Die Lösung des Indigweiss giebt mit Bittersalz, Alaun, essigsaurem Zinkoxyd, Eisenoxydulsalzen weisse Niederschläge; schwefelsaures Eisenoxyd wird von ihr braunschwarz, Kobaltsalz grün gefällt; aus Kupferlösung scheidet sie Kupferoxydul oder metallisches Kupfer ab. In Zinnoxydullösung entsteht ein weisser, in Bleilösung ein weisser, schwach krystallinischer und in Silberlösung ein erst weisser, später schwarzer Niederschlag.

Einige von diesen Niederschlägen geben beim Erhitzen ein Sublimat von Indigblau.

§. 1010. Sulfindigsäure $\mathrm{C_8\,H_5\,N\,S_2\,O_8}$ $\left[\left.\begin{matrix}\mathrm{C_8H_4NS_2O_6}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}?\right]$

Indigo wird in rauchender Schwefelsäure (in 6 Thl.) oder in englischer Schwefelsäure (in 15 Thl.), in letzterer bei einer Temperatur von 50° — 60° gelöst, die Lösung mit dem 30 bis 50fachen Vol. Wasser verdünnt, von der ungelösten Sulfophönizinsäure (§. 1012) filtrirt und in gelinder Wärme mit Leinwand oder Flanell digerirt, welche die Sulfindigsäure auf sich niederschlagen, während die freie Schwefelsäure in der Lösung bleibt. Durch Digestion des gefärbten Zeugs mit verdünntem kohlensaurem Ammoniak erhält man eine blaue Lösung des sulfindigsauren Ammoniaks, die in gelinder Wärme verdunstet und mit Weingeist behandelt wird; dieser löst das Ammoniaksalz einer eigenthümlichen Säure (Indigounterschwefelsäure) und lasst sulfindigsaures Ammoniak zurück, das man in Wasser löst und mit Bleizucker fällt; der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die gelbe Lösung bei 50° verdunstet, welche die Sulfindigsäure hinterlässt.

Blaue, amorphe Masse, an der Luft feucht werdend und leicht löslich in Wasser und Alkohol; sie schmeckt adstringirend, besitzt einen eigenthümlichen, angenehmen Geruch und zersetzt sich beim Erhitzen.

Zink und Eisen lösen sich ohne Wasserstoffentwickelung; bei überschüssiger Säure ist die Lösung farblos, färbt sich aber an der Luft blau. Schwefelwasserstoff entfärbt die Säure bei 50° unter Abscheidung von Schwefel; Zinnchlorür bewirkt ebenfalls Entfärbung. — Diese farblosen Lösungen scheinen Verbindungen des Indigweiss zu enthalten.

Zeuge und Kohle fällen die Säure auf sich und treten dieselbe nicht an Wasser, wohl aber an kohlensauren Alkalien wieder ab.

Die Salze der einbasischen Sulfindigsäure sind amorph, kupferfarben, bilden blaue Lösungen, die durch reducirende Stoffe bei Gegenwart von Alkalien entfärbt werden und die man ziemlich stark ohne Zersetzung erhitzen kann.

Sulfindigsaures Kali $C_8H_4KNS_2O_8$. Mit Sulfindigsäure gefärbtes Zeug wird mit kohlensaurem Kali ausgezogen oder die Lösung der Sulfindigsäure mit essigsaurem Kali gesättigt, der blaue Niederschlag mit essigsaurem Kali und darauf mit Weingeist ausgewaschen. — In kaltem Wasser wenig, in heissem leicht mit blauer Farbe lösliche Masse, die sich beim Erkalten wieder in Flocken abscheidet. — Im Handel kommt das Salz unter dem Namen löslicher Indigo, gefällter Indigo u. s. w. vor.

Sulfindigsaures Natron gleicht dem Kalisalze.

Sulfindigsaurer Baryt $C_8H_4BaNS_2O_8$. Die kochende Lösung des Kalisalzes wird mit Chlorbarium versetzt; nach einiger Zeit scheidet sich das Barytsalz gallertartig aus.

Das **Kalk-, Magnesia-** und **Thonerdesalz** sind leicht löslich in Wasser.

Sulfindigsaures Bleioxyd. Dunkelblaue, wenig lösliche Blättchen.

§. 1011. Zugleich mit der Sulfindigsäure soll die **Indigunterschwefelsäure** entstehen, deren Ammoniaksalz in Weingeist löslich ist; man fällt diese Lösung mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung und zerlegt den in Wasser vertheilten Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, wodurch eine gelbe an der Luft wieder blau werdende Lösung der Säure sich bildet; welche beim Verdunsten eine zerfliessliche, amorphe Masse hinterlässt. — Die Salze der Indigunterschwefelsäure haben grosse Aehnlichkeit mit den Salzen der Sulfindigsäure, die der Alkalien und das Kalk- und Magnesiasalz sind löslich in Weingeist. (Weder die Indigunterschwefelsäure noch ein Salz derselben ist analysirt.) *)

§. 1012. **Sulfophönizinsäure** (Sulfopurpursäure) $C_{16}H_{10}N_2S_2O_{10}$. (Darstellung siehe §. 1010.) Purpurfarbene Masse, die mit blauer Farbe in reinem Wasser löslich ist; Alkalien, essigsaure Salze und andre Salze fällen aus dieser Lösung die sulfophönizinsauren Salze in Form purpurfarbener Flocken. Bei 200° zersetzt sich die Säure und liefert bei der Destillation ein rothes Gas, das sich zu den Indigo gleichenden Krystallen condensirt.

Die Salze sind roth, geben blaue Lösungen, verwandeln sich mit concentrirter Schwefelsäure in sulfindigsaure Salze und werden von reducirenden Substanzen entfärbt.

Sulfophönizinsaures Kali $C_{16}H_9KN_2S_2O_{10} + 2\,aq.$ (?). Purpurfarbener, flockiger Niederschlag, den essigsaures Kali in der Lösung der Säure hervorbringt.

Das **Natronsalz** gleicht dem Kalisalz. — **Kalk-, Magnesia-, Thonerde-, Eisen-, Kupfer-** und **Zinnlösungen** fällen die Säure.

Isatin $C_8H_5NO_4$.

§. 1013. Es entsteht durch Oxydation des Indigos mit Salpetersäure oder Chromsäure. — Gepulverter Indigo wird mit Wasser zum dünnen

*) Man hat **Sulfoviridinsäure, Sulfopurpursäure, Sulfoflavinsäure, Sulfofulvinsäure** und **Sulforufinsäure** verschiedene durchaus nicht bestimmt characterisirte Zersetzungsproducte der Sulfindigsäure und Indigunterschwefelsäure genannt.

Brei angerührt und in einer Porzellanschale über schwachem Feuer erwärmt; man setzt in kleinen Portionen käufliche Salpetersäure unter häufigem Umrühren hinzu, bis die blaue Farbe verschwunden ist, kocht mit einer grossen Menge Wasser und filtrirt die siedende Flüssigkeit, aus der sich nach dem Erkalten Krystalle des Isatins abscheiden; das Auskochen des Ungelösten mit Wasser wird noch einigemal wiederholt. — Man kann auch den mit Salpetersäure behandelten Indigo in Kalilauge lösen und so lange zur Lösung Salzsäure setzen, als dadurch noch ein brauner Niederschlag von Harz entsteht; die vom Harz filtrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure ganz ausgefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Grosse morgenrothe oder kleinere röthlichgelbe rhombische Prismen, die geruchlos, wenig in kaltem Wasser, leichter in kochendem Wasser und Alkohol löslich sind. Die Lösung röthet nicht Lackmus. — Bei vorsichtigem Erhitzen auf dem Platinblech schmelzen sie, geben gelbe, heftig reizende Dämpfe und verflüchtigen sich grösstentheils unzersetzt; bei raschem Erhitzen im Rohr bleibt Kohle zurück.

Rauchende Schwefelsäure löst das Isatin mit braunrother Farbe, in der Hitze tritt Zersetzung ein.

Concentrirte Salpetersäure löst es in gelinder Wärme unverändert, beim Kochen werden Oxalsäure und ein Harz (keine Pikrinsäure?) gebildet.

Schweflige Säure ist ohne Einwirkung; saure schwefligsaure Alkalien gehen Verbindungen mit dem Isatin ein.

Chlor und Brom bilden Substitutionsproducte, Jod scheint nicht einzuwirken.

In Benzoylchlorür löst sich das Isatin in gelinder Wärme unverändert, beim stärkeren Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium führen es in Isatyd über.

Kaustisches Kali löst das Isatin in der Kälte mit violetter Farbe, beim Erwärmen wird isatinsaures Kali gebildet und bei Destillation mit Kalihydrat geht Anilin über (§. 720).

$$\underset{\text{Isatin}}{C_8 H_5 N O_4} + 4 K H O_2 = \underset{\text{Anilin.}}{C_6 H_7 N} + 2 C K_2 O_6 + 2 H$$

Bei Einwirkung des Ammoniaks und Anilins entstehen eigenthümliche Verbindungen.

In dem Isatin kann 1 Aeq. H durch Metalle vertreten werden.

Die Lösung des Isatins in Kali ist gelb gefärbt.

Die Lösung des Isatins in Ammoniak erzeugt in einer ammoniakalischen Lösung des essigsauren Kupferoxyds einen hellblauen Niederschlag: $C_8 H_4 (N H_3 Cu) N O_4$.

Die weingeistige Lösung des Isatins giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen rothen, krystallinischen Niederschlag: $C_8 H_4 Ag N O_4$, mit einer ammoniakalischen Lösung des salpetersauren Silberoxyds einen ebenfalls rothen, krystallinischen Niederschlag $C_8 H_4 (N H_3 Ag) N O_4$.

Chlor- und Bromsubstitionsproducte des Isatins.

§. 1014. In denselben sind 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff durch 1 oder 2 Aeq. Chlor oder Brom vertreten; mit dem Isatin zeigen sie im Aeussern und in den Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit.

§. 1015. Chlorisatin $C_8 H_4 Cl N O_4$. — Chlor wird in Wasser geleitet, in welchem Indigo vertheilt ist und das entstandene Gemenge von Chlorisatin und Bichlorisatin aus Alkohol umkrystallisirt, aus welchem das Chlorisatin zuerst anschiesst. — Oder man leitet Chlor in erwärmtes Wasser, in welchem Isatin vertheilt ist.

Orangefarbene, dem Isatin isomorphe rhombische Prismen. — Beim Erhitzen verhält es sich wie das Isatin. In kaltem Wasser ist es kaum, in kochendem mit röthlichgelber Farbe und noch leichter in Alkohol löslich; die Lösung theilt der Haut einen widerlichen Geruch mit. — Von concentrirter Schwefelsäure wird es gelöst, von Wasser wieder gefällt. Bei Behandlung mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure, ein Harz und eine in gelben Körnern krystallisirende, stickstoffhaltige Substanz. — Das Verhalten gegen Kali, Ammoniak, Schwefelammonium und die schwefligsauren Alkalien ist wie das des Isatins, es entstehen die Chlorsubstitutionsproducte der Verbindungen, welche das Isatin mit diesen Substanzen liefert.

Die mit Ammoniak versetzte weingeistige Chlorisatinlösung giebt mit einer ammoniakalischen Lösung des salpetersauren Silberoxyds einen aus mikroscopischen Flittern bestehenden Niederschlag: $C_8 H_3 (N H_3 Ag) Cl N O_4$.

Bichlorisatin $C_8 H_3 Cl_2 N O_4$. — (Darstellung siehe oben.) Morgenrothe Nadeln oder Blättchen, die in Alkohol und Wasser leichter löslich sind als das Chlorisatin und beim Erhitzen zum Theil sublimiren, zum Theil in eine geschmolzene, kohlige Masse sich verwandeln.

Die wässrige Lösung des Bichlorisatins wird von Chlor nicht verändert; die heisse weingeistige Lösung liefert bei Behandlung mit Chlor Perchlorchinon (§. 994), Quintichlorphenylalkohol (§. 689) und wahrscheinlich Trichloranilin (§. 723).

Bringt man Bichlorisatin auf Kali, das mit absolutem Alkohol befeuchtet ist, so entsteht eine blauschwarze Masse der Kaliverbindung des Bichlorisatins, dessen Lösung in salpetersaurem Silberoxyd einen rothen Niederschlag hervorbringt.

§. 1016. Bromisatin $C_8 H_4 Br N O_4$. Brom lässt man auf Indigo einwirken, kocht mit Wasser aus, löst die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle in Alkohol, woraus zuerst Bromisatin, dann Bibromisatin anschiesst. Oder man schüttelt Brom mit Isatin, das in Wasser vertheilt ist, bis die Flüssigkeit beim Schütteln sich nicht mehr entfärbt, giesst die wässrige Lösung ab und krystallisirt das Bromisatin aus heissem Alkohol um.

Orangefarbene, glänzende Prismen, die von kalter Kalilauge in bromisatinsaures Kali verwandelt werden und mit schmelzendem Kalihydrat Bromanilin liefern.

Bibromisatin $C_8 H_3 Br_2 N O_4$. Darstellung siehe oben. Oder man setzt Isatin der Einwirkung des Broms im Sonnenlicht aus.

Orangefarbene glänzende Prismen, die mit Kalihydrat destillirt Bibromanilin liefern.

Die Kaliverbindung krystallisirt in schwarzen Blättchen; sie wird durch Vermischen warmer Lösungen des Isatins und Kalis in absolutem Alkohol dargestellt.

§. 1017. Imesatin $C_8 H_6 N_2 O_2$ ($C_8 H_5 N O_4 + N H_3 - 2 H O$). — Durch eine heisse Lösung des Isatins in absolutem Alkohol, der noch überschüssiges gepulvertes Isatin hinzugefügt ist, leitet man trocknes Ammoniakgas. — Es scheiden sich farblose Prismen ab, die nicht in Wasser, schwierig in Aether und ziemlich in kochendem Alkohol löslich sind. Mit Kali oder Salzsäure behandelt geben sie wieder Isatin und Ammoniak.

Chlorisatin giebt bei gleicher Behandlung gelbe Blättchen von Chlorimesatin $C_8 H_5 Cl N_2 O_2$, welche in kochendem Weingeist wenig, in Aether kaum löslich sind und beim Kochen mit Wasser langsam Ammoniak entwickeln.

Phenylimesatin $C_{14} H_{10} N_2 O_2$ ($C_8 H_5 N O_4 + C_6 H_7 N - 2 H O$). Anilin wird zur weingeistigen Isatinlösung gefügt und erwärmt. — Gelbe, sternförmig vereinigte Nadeln, leicht in kochendem, weniger in kaltem Weingeist, kaum in kochendem Wasser und auch in Aether löslich. Beim Kochen mit Kali oder Salzsäure tritt Zersetzung in Anilin und Isatin ein.

Phenylchlorimesatin $C_{14} H_9 Cl N_2 O_2$. Büschelförmig gruppirte, rothbraune Prismen oder bei raschem Abkühlen orangegelbe Nadeln. Darstellung und Zersetzung wie beim Phenylimesatin.

Phenylbromimesatin $C_{14} H_9 Br N_2 O_2$. Orangegelbe, flache, seidenglänzende Nadeln. Darstellung und Zersetzungen sind wie bei voriger Verbindung.

Chlorphenylimesatin $C_{14} H_9 Cl N_2 O_2$. Chloranilin bringt man zur weingeistigen Isatinlösung. — Haarförmige, orangegelbe Nadeln.

Bromphenylimesatin $C_{14} H_9 Br N_2 O_2$. Orangegelbe seidenglänzende Nadeln, von Salzsäure und Kali in Bromanilin und Isatin zersetzt werdend.

Nitranilin und Tribromanilin vereinigen sich nicht mit dem Isatin.

§. 1018. Imasatin $C_{16} H_{11} N_3 O_6$ ($2 C_8 H_5 N O_4 + N H_3 - 2 H O$). Eine ammoniakalische Isatinlösung wird einige Tage bei 40°—50° stehen gelassen oder gekocht; es bildet sich ein grauer oder brauner aus krystallinischen Körnern bestehender Absatz von Imasatin.

Es ist nicht in Alkohol und Aether, wenig in kochendem Weingeist löslich, wird von kochender Salzsäure nicht zersetzt, löst sich in Kalilauge, und Säuren bringen in dieser Lösung einen weisslichen Niederschlag hervor.

Chlorimasatin $C_{16} H_9 Cl_2 N_3 O_6$ ist ein röthliches Pulver.

Bibromimasatin $C_{16} H_7 Br_4 N_3 O_6$ besteht aus röthlichgelben Blättchen.

§. 1019. Isamsäure $C_{16} H_{13} N_3 O_8$ ($2 C_8 H_5 N O_4 + N H_3$). Isatin wird in Kalilauge bis zur Sättigung gelöst, eine heiss gesättigte Lösung von schwefelsaurem Ammoniak zugefügt, zum Syrup verdunstet, dieser mit kochendem Alkohol ausgezogen und die heisse weingeistige Lösung des isamsauren Ammoniak mit nicht überschüssiger Salzsäure versetzt; beim Erkalten krystallisirt die Isamsäure heraus. —

Schöne Tafeln, dem sublimirten Quecksilberjodid ähnlich, wenig in kochendem Wasser, ziemlich in Aether löslich. — Von Salzsäure wird die Isamsäure

mit violetter Farbe gelöst; beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie in Ammoniak und Isatin verwandelt. Mit Brom giebt sie einen gelben Körper.

Das isamsaure Ammoniak $C_{16}H_{12}(NH_4)N_3O_8$ krystallisirt in kleinen Nadeln und fällt Bleizucker gelb, Sublimat roth und Silberlösung gelb. — Bei starkem Trocknen geht es in Isamid über.

Chlorisamsäure $C_{16}H_{11}Cl_2N_3O_8$ bildet sich bei Behandlung des Chlorisamids mit verdünnter Kalilauge und gleicht sehr der Isamsäure, ist aber leichter als diese in Alkohol und Aether löslich. — Kochende Säuren verwandeln sie in Ammoniak und Chlorisatin.

Bichlorisamsäure $C_{16}H_9Cl_4N_3O_8$. Das Ammoniaksalz entsteht beim Kochen des Bichlorisamids mit Alkohol.

§. 1020. Isamid $C_{16}H_{14}N_4O_6$ $(2C_8H_5NO_4 + 2NH_3 - 2HO)$. Isamsaures Ammoniak wird stark getrocknet. Gelbe pulverige Substanz, nicht in Wasser und Aether, wenig in Alkohol löslich; beim Kochen mit Wasser bildet sie wieder isamsaures Ammoniak; mit verdünnter Salzsäure entsteht in der Kälte Isamsäure, beim Kochen Isatin.

Chlorisamid $C_{16}H_{12}Cl_2N_4O_6$. Eine Lösung von chlorisamsaurem Ammoniak wird zur Trockne verdunstet. Gelbe pulverige Masse, nicht in Wasser, ziemlich in Alkohol löslich.

Bichlorisamid $C_{16}H_{10}Cl_4N_4O_6$. Es scheidet sich beim Verdunsten der Lösung des Bichlorisamsauren Ammoniaks als Pulver ab, das beim Kochen mit Weingeist wieder in bichlorisamsaures Ammoniak übergeht.

§. 1021. Isatimid $C_{24}H_{17}N_5O_8$ $(3C_8H_5NO_4 + 2NH_3 - 4HO)$. Ueber mit absolutem Alkohol befeuchtetem Isatin leitet man trocknes Ammoniakgas und löst das Product in Alkohol, woraus zuerst Imesatin und aus der Mutterlauge dann Isatimid als gelbes Krystallpulver sich abscheidet; es ist nicht in Wasser, wenig in kochendem Alkohol und Aether, ziemlich in ammoniakhaltigem kochendem Alkohol löslich; von Kali wird es in Ammoniak und Isatin verwandelt.

Bei Darstellung des Isatimids erhält man zuweilen gelbe nicht krystallinische Flocken, — Isatilin $C_{24}H_{16}N_4O_{10}$? — oder kurze, feine Nadeln — Amisatin $C_{48}H_{39}N_{11}O_{18}$? —

§. 1022. Schwefligsaures Isatin-Ammonium $C_8H_6(NH_4)NS_2O_{10}$. Die Lösung des Isatins in saurem schwefligsaurem Ammoniak wird verdunstet. — Blassgelbe kleine Tafeln, wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich.

Schwefligsaures Isatin-Kalium $C_8H_6KNS_2O_{10} + 6$ aq. Gepulvertes Isatin wird mit saurem schwefligsaurem Kali gekocht, oder durch die kalische Lösung des Isatins schweflige Säure geleitet. — Glänzende, gelbliche Blättchen, in Wasser und kochendem Weingeist ziemlich, in kaltem Weingeist wenig löslich; beim Erhitzen blähen sie sich auf, werden roth und verlieren das Krystallwasser und liefern in höherer Temperatur eine rothe, nicht krystallinische Substanz.

Chlor und Jod zersetzen die Lösung dieser Verbindung unter Bildung von Schwefelsäure und Abscheidung von Isatin oder der Chlorsubstitutionsproducte desselben; Salzsäure entwickelt schweflige Säure und fällt Isatin.

Schwefligsaures Chlorisatin-Kalium $C_8H_5ClKNS_2O_{10}$. Gelb-

liche, in Wasser wenig lösliche Schuppen, die beim Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung des chlorisatinsauren Kalis sich bilden.

Schwefligsaures Bichlorisatin-Kalium $Є_8 H_4 Єl_2 K N S_2 O_{10}$. Kleine gelbliche Nadeln, beim Kochen von Bichlorisatin mit saurem schwefligsaurem Kali sich bildend.

Schwefligsaures Bibromisatin-Kalium $Є_8 H_4 Br_2 K N S_2 O_{10}$. Gelber, in Wasser wenig löslicher Niederschlag, den gasförmige schweflige Säure in einer Lösung des Bibromisatinsauren Kalis erzeugt.

Isatinsäure $Є_8 H_7 N O_6$.

§. 1023. Isatinsaures Kali entsteht durch Einwirkung des kaustischen Kalis auf Isatin (§. 1013); versucht man aus diesem Salze mit einer Säure die Isatinsäure abzuscheiden, so entsteht anfangs kein Niederschlag, aber später fällt Isatin.

Die Isatinsäure ist einbasisch.

Isatinsaures Ammoniak. Ist nur in Lösung bekannt; beim Verdunsten derselben und Trocknen des Rückstandes bleibt isamsaures Ammoniak (§. 1019).

Isatinsaures Kali $Є_8 H_6 K N O_6$. Die violette Lösung des Isatins in kalter Kalilauge wird beim Kochen gelb und liefert beim Verdunsten gelbe Krystalle des isatinsauren Kalis. — In concentrirter Chlorbariumlösung bringt es einen Niederschlag hervor; Bleizucker wird gelb und flockig gefällt.

Isatinsaurer Baryt $Є_8 H_6 Ba N O_6$. Isatin wird mit Barytwasser gekocht: wenig lösliche Schuppen.

Isatinsaures Silberoxyd $Є_8 H_6 Ag N O_6$. Concentrirte kochende Lösungen des isatinsauren Kalis und salpetersauren Silberoxyds werden vermischt; es krystallisiren schöne gelbe Prismen beim Erkalten.

§. 1024. Chlorisatinsäure $Є_8 H_6 Єl N O_6$. — Die isolirte Säure ist nicht bekannt, da Säuren aus den Salzen Chlorisatin abscheiden.

Chlorisatinsaures Kali $Є_8 H_5 K Єl N O_6$. — Die rothe Lösung des Chlorisatins in Kali färbt sich nach einiger Zeit gelb, und scheidet dann gelbliche Blättchen oder Nadeln des chlorisatinsauren Kalis ab; in Wasser und Alkohol ist es löslich.

Chlorisatinsaurer Baryt $Є_8 H_5 Ba Єl N O_6 + aq.$ und 3 aq. Chlorisatinsaures Kali und Chlorbarium werden in heissen Lösungen vermischt, beim Erkalten krystallisiren gelbe, büschelförmig vereinigte Nadeln (mit 1 Aeq. aq.), oder gelbe Blättchen (mit 3 Aeq. aq.) heraus.

Das Kalksalz gleicht dem Barytsalz.

Das Kalisalz bringt in Eisenalaun einen rothbraunen, in Eisenvitriol, Magnesia und Thonerdealaun keinen Niederschlag hervor; in Zink- und Cadmiumsalzen erzeugt es einen gelben, in Nickelsalzen einen gelblichen krystallinischen Niederschlag. In Kupferlösung entsteht ein voluminöser, braungelber, nach einiger Zeit blutroth und körnig werdender, in Wismuthlösung ein orangegelber Niederschlag.

Chlorisatinsaures Bleioxyd $Є_8 H_5 Pb Єl N O_6 + 2 aq.$ Es ist ein gelber, glänzender Niederschlag, der nach einigen Minuten roth und flockig wird.

Chlorisatinsaures Silberoxyd $Є_8 H_5 Ag Єl N O_6$. Hellgelber Niederschlag, aus heisser wässriger Lösung in büschelförmig vereinigten Nadeln anschiessend.

§. 1025. Bichlorisatinsäure $C_8 H_5 Cl_2 N O_6$. Säuren fällen aus der concentrirten Lösung des Kalisalzes die Bichlorisatinsäure als gelben Niederschlag, der sich in Wasser mit gelber Farbe löst; beim Erwärmen der Lösung auf 60° fällt Bichlorisatin und beim Trocknen des Niederschlags im Vacuum findet gleichfalls Zerlegung in Wasser und Bichlorisatin statt.

Bichlorisatinsaures Kali $C_8 H_4 K Cl_2 N O_6 + 2$ aq. Bichlorisatin wird in heisser Kalilauge gelöst, beim Erkalten krystallisiren gelbe, glänzende Blättchen heraus, die sich beim Erhitzen mit Heftigkeit zersetzen.

Bichlorisatinsaurer Baryt $C_8 H_4 Ba Cl_2 N O_6 + 2$ aq. Glänzende, gelbe Nadeln.

Bichlorisatinsaures Kupferoxyd $C_8 H_4 Cu Cl_2 N O_6$. Rothbrauner Niederschlag, der bald roth und krystallinisch wird.

Bichlorisatinsaures Bleioxyd. Gelber, bald roth werdender Niederschlag.

Bichlorisatinsaures Silberoxyd $C_8 H_4 Ag Cl_2 N O_6$. Gelber Niederschlag, aus heisser wässriger Lösung in gelben Nadeln anschiessend.

§. 1026. Bromisatinsäure $C_8 H_6 Br N O_6$. Das Kalisalz bildet sich beim Stehen einer Lösung des Bromisatins in Kali.

Bibromisatinsäure $C_8 H_5 Br_2 N O_6$. Sie wird durch Säuren aus dem Kalisalz als gelbes, in vielem Wasser lösliches Pulver abgeschieden, das sich bald in Wasser und Bibromisatin zerlegt.

Bibromisatinsaures Kali $C_8 H_4 K Br_2 N O_6 + 2$ aq. Gelbe, glänzende Krystalle, welche sich nach einiger Zeit aus der Lösung des Bibromisatins in Kali abscheiden.

Isatyd $C_{16} H_{12} N_2 O_8$.

§. 1027. Es bildet sich bei Einwirkung der reducirenden Substanzen, z. B. des Schwefelwasserstoffs, Schwefelammoniums, Wasserstoffs im Entstehungsmomente, auf Isatin:

$$\underset{\text{Isatin}}{2\, C_8 H_5 N O_4} + 2\, H S = \underset{\text{Isatyd.}}{C_{16} H_{12} N_2 O_8} + 2\, S.$$

Gepulvertes Isatin wird mit Wasser und etwas Schwefelsäure übergossen, Zink hinzugebracht und erwärmt; das Isatin löst sich und das Isatyd scheidet sich als krystallinisches Pulver ab, welches gewaschen und mit kochendem Alkohol von anhängendem Isatin befreit wird.

Grauweisses Pulver, welches nicht in Wasser, sehr wenig in kochendem Alkohol und Aether löslich ist und beim Erkalten aus diesen Lösungen in mikroscopischen Blättchen anschiesst. Beim Erhitzen wird es weich und braunviolett und tritt dann an Alkohol eine Verbindung ab, die daraus beim Verdunsten in braunrothen Krystallen erhalten wird.

Kochende Salpetersäure zersetzt es. Von Kali wird es in isatinsaures Kali, in die Kaliumverbindung des Indins und andre Producte zerlegt.

§. 1028. Chlorisatyd $C_{16}H_{10}Cl_2N_2O_8$. Chlorisatin wird mit Schwefelammonium behandelt. — Weisser pulveriger Niederschlag, nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, leichter in kochendem Alkohol löslich, woraus das Chlorisatyd beim Erkalten sich in krystallinischen Krusten abscheidet. — Bis auf 180° oder 200° erhitzt, zerlegt es sich in Wasser, Chlorisatin und Chlorindin:

$$\underset{\text{Chlorisatyd.}}{2\,C_{16}H_{10}Cl_2N_2O_8} = \underset{\text{Chlorindin.}}{C_{16}H_8Cl_2N_2O_4} + \underset{\text{Chlorisatin.}}{2\,C_8H_4ClNO_4} + 4\,HO$$

Kali löst es in der Wärme mit gelber Farbe, beim Erkalten krystallisirt chlorisatinsaures Kali, und aus der Mutterlauge fällt Salzsäure Chlorindin und eine eigenthümliche in heissem Wasser lösliche Säure (Chlorisatydsäure).

Ammoniak färbt das Chlorisatyd roth und beim Erwärmen entsteht eine rothe Lösung.

Schwefelkalium löst das Chlorisatyd in der Wärme reichlich.

Bichlorisatyd $C_{16}H_8Cl_4N_2O_8$. Bichlorisatin wird mit Schwefelammonium behandelt; es gleicht dem Chlorisatyd, zerlegt sich in der Hitze in Bichlorisatin, Bichlorindin und Wasser und erleidet, mit heisser Kalilauge behandelt, eine ähnliche Zersetzung.

Bibromisatyd $C_{16}H_8Br_4N_2O_8$. Es wird wie vorige Verbindungen erhalten, denen es sehr ähnlich ist.

§. 1029. Sulfisatyd $C_{16}H_{12}N_2S_2O_6$. Zu einer weingeistigen Lösung des Bisulfisatyds (siehe unten) wird Kali getropft und der weisse krystallinische Niederschlag mit kochendem Alkohol gewaschen:

$$\underset{\text{Bisulfisatyd.}}{C_{16}H_{12}N_2S_4O_4} + KHO_2 = \underset{\text{Sulfisatyd.}}{C_{16}H_{12}N_2S_2O_6} + KHS_2$$

Weisses, krystallinisches Pulver, nicht in Wasser, kaum in kochendem Alkohol und Aether löslich, beim Erhitzen schmelzend und Schwefelwasserstoff, ein rothes Oel und eine krystallinische Substanz liefernd. — Kochende Salpetersäure verwandelt es in ein violettes Pulver; Schwefelsäure löst es mit rothbrauner Farbe.

Bisulfisatyd $C_{16}H_{12}N_2S_4O_4$. Schwefelwasserstoff wird durch eine kochende, sehr concentrirte, alkoholische Lösung des Isatins geleitet, vom ausgeschiedenen Schwefel filtrirt und das Bisulfisatyd mit Wasser gefällt:

$$\underset{\text{Isatin.}}{2\,C_8H_5NO_4} + 2\,HS = \underset{\text{Isatyd.}}{C_{16}H_{12}N_2O_8} + 2\,S$$

$$\underset{\text{Isatyd.}}{C_{16}H_{12}N_2O_8} + 4\,HS = \underset{\text{Bisulfisatyd.}}{C_{16}H_{12}N_2S_4O_4} + 4\,HO$$

Graugelblicher, pulveriger Niederschlag, in heissem Wasser schmelzend, ohne sich zu lösen, in heissem Alkohol und Aether leicht löslich; beim Erhitzen sich wie das Sulfisatyd verhaltend. — Kali tauscht mit dem Bisulfisatyd seinen Sauerstoff gegen Schwefel aus. Brom und Salpetersäure zersetzen das Bisulfisatyd.

Wird eine concentrirte alkoholische Lösung des Bisulfisatyds mit saurem schwefligsaurem Ammoniak erwärmt, so entsteht ein grauer Niederschlag; verdampft man die Mutterlauge fast zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Wasser und lässt die filtrirte Lösung verdunsten, so schiessen Krystalle an (sulfisatinsaures Ammoniak, $C_8H_{10}(NH_4)NS_2O_8 + 2$ aq.?); wird das Ammoniak mit Platinchlorid und der Ueberschuss dieses Fällungsmittels mit Schwefelwasserstoff entfernt, so krystallisiren beim Verdunsten der Lösung kleine Nadeln (von Sulfisatinsäure).

Der beim Kochen des Bisulfisatyds mit saurem schwefligsaurem Ammoniak entstehende Niederschlag ist zuweilen röthlich weiss, zuweilen ein weisses Pulver (Isatan, $C_{16}H_{12}N_2O_6$?), das in Alkohol wenig löslich ist und daraus sich krystallinisch abscheidet, beim Schmelzen rothbraun wird und dann an kochendes Wasser Isatin abtritt, während Indin zurückbleibt; von weingeistigem Kali und kochender Salpetersäure wird das Isatan ebenfalls zersetzt.

Indin $C_{16}H_{10}N_2O_4$.

§. 1030. Es entsteht bei Behandlung des Isatyds und des Sulfisatyds mit Kali, so wie bei Einwirkung der Wärme auf Isatyd. — Bisulfisatid wird mit concentrirter Kalilauge zusammengerieben, bis die Masse anfängt rosafarben zu werden, und dann unter Zusatz von Alkohol mit derselben Behandlung fortgefahren; ist sie intensiv rosaroth geworden, so wäscht man das Produkt mit Alkohol und Wasser, löst es in sehr concentrirter Kalilauge, und zerlegt die gebildeten Krystalle der Kaliumverbindung des Indins nach dem Waschen mit absolutem Alkohol mit etwas schwacher Salzsäure.

Tief rosafarbenes Pulver, nicht in Wasser, wenig in Alkohol und Aether löslich, beim Erhitzen schmelzend und ein aus Nadeln bestehendes Sublimat gebend, während Kohle zurückbleibt. — Schwefelsäure löst es ohne Zersetzung, Salpetersäure verwandelt es in Nitrindin, und Brom bildet ein Substitutionsproduct (Bibromindin?).

Die Kaliumverbindung $C_{16}H_9KN_2O_4$ wird beim Behandeln des Indins mit heisser, concentrirter, alkoholischer Kalilösung erhalten; sie scheidet sich aus der schwarzen Lösung beim Erkalten in kleinen schwarzen Krystallen ab, die durch die Feuchtigkeit der Luft schnell in Indin und Kali zerlegt werden.

§. 1031. Chlorindin $C_{16}H_8Cl_2N_2O_4$. Chlorisatyd wird über 200° erwärmt und der aus Chlorindin und Chlorisatin bestehende Rückstand (§. 1028) mit kochendem Alkohol behandelt, welcher nur das Chlorisatin löst. — Violettes, in Wasser, Alkohol und Salzsäure unlösliches Pulver.

Bichlorindin $C_{16}H_6Cl_4N_2O_4$ gleicht dem Chlorindin und wird durch Erhitzen des Bichlorisatyds dargestellt.

Bibromindin $C_{16}H_6Br_4N_2O_4$. Bibromisatyd wird erhitzt. Rothes, in Alkohol wenig lösliches Pulver.

§. 1032. Nitrindin $C_{16}H_8(NO_4)N_2O_4$. Indin oder Hydrindin (§. 1033) werden mit Salpetersäure gekocht und das Product mit Wasser, kochendem Alkohol und Aether gewaschen.

Violettrothes Pulver, unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether, beim Erhitzen sich mit Heftigkeit zersetzend. — Von kochen-

der Salpetersäure wird es allmälig zerstört. Kalilauge löst es mit brauner Farbe. Ammoniak ist ohne Einwirkung.

Hydrindin $Є_{32} Ħ_{22} N_4 O_8 + 2$ aq. ($2 Є_{16} Ħ_{10} N_2 O_4 + 2 Ħ$).

§. 1033. Alkoholische Kalilauge lässt man auf Indin, Sulfisatyd oder Bisulfisatyd einwirken. Die schwarze Lösung der Kaliumverbindung des Indins (§. 1030) verliert bei längerem Kochen diese Farbe, wird gelblich und setzt beim Erkalten Krystalle der Kaliumverbindung des Hydrindins ab, die an Wasser Kali abtreten, während Hydrindin zurückbleibt.

Schwach gelbliches Pulver, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol und daraus in kleinen Prismen anschiessend. Beim Erhitzen über 300° wird es braun und bildet dann mit Kali und wenig Alkohol die Kaliumverbindung des Indins. — Schwefelsäure löst es, Wasser fällt es wieder unverändert. Kochende Salpetersäure scheint es in Nitrindin zu verwandeln.

Die Kaliumverbindung $Є_{32} Ħ_{21} K N_4 O_8 + 6$ aq. (?) entsteht beim Lösen des Hydrindins in warmer Kalilauge und krystallisirt beim Erkalten in glänzenden, gelben Nadeln; Wasser zerlegt sie in Kali und Hydrindin.

Wird bei Darstellung des Hydrindins die kalische Lösung längere Zeit gekocht, so scheiden Säuren aus der Mutterlauge, aus welcher die Kaliumverbindung des Hydrindins krystallisirt ist, eine Mischung von Hydrindin, Schwefel und Flavindin; letzteres wird mit etwas Ammoniak ausgezogen und mit Salzsäure aus der Lösung wieder gefällt. Es besteht aus gelblichen, mikroscopischen Nadeln, die wenig löslich in Alkohol sind und beim Erhitzen ein weisses, krystallinisches Sublimat geben. Es scheint mit dem Indin isomerisch zu sein.

Toluylgruppe.

§. 1034. Die einzige bekannte Verbindung dieser Gruppe ist die mit der Benzoesäure homologe Toluylsäure.

Toluylsäure $Є_8 Ħ_8 O_4$. Cymen (§. 1066) wird mit Salpetersäure oder Cyantoluenyl (§. 876) mit concentrirter Kalilauge anhaltend gekocht:

$$\underset{\text{Cymen.}}{Є_{10} H_{14}} + 16\,O = \underset{\text{Oxalsäure.}}{Є_2 Ħ_2 O_8} + \underset{\text{Toluylsäure.}}{Є_8 Ħ_8 O_4} + 4\,ĦO$$

$$\underset{\text{Cyantoluenyl.}}{Є_8 Ħ_7 N} + 4\,ĦO = NĦ_3 + \underset{\text{Toluylsäure.}}{Є_8 Ħ_8 O_4}$$

Das Cymen wird mit verdünnter Salpetersäure in einem Apparat, der das Zurückfliessen der concentrirten Säure gestattet, mehrere Tage gekocht; beim Erkalten krystallisirt Toluylsäure heraus, die aber in der Regel noch mit Nitrotoluylsäure — namentlich wenn die angewandte Salpetersäure nicht sehr verdünnt war — vermengt ist; zur Reinigung verwandelt man die abgeschiedenen Säuren

in die Barytsalze und behandelt diese mit wenig kaltem Wasser, von welchem nur der toluylsaure Baryt gelöst wird.

Die Toluylsäure wird aus ihren Salzen durch andere Säuren als käsiger, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag gefällt; von heissem Wasser wird sie reichlich gelöst und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen Nadeln; Holzgeist, Alkohol und Aether lösen sie sehr leicht. Beim Erhitzen schmilzt sie und sublimirt in Nadeln. — Von Salpetersäure wird sie in Nitrotoluylsäure verwandelt. Bei der Destillation mit Kalk liefert sie Toluol (§. 875):

$$\underset{\text{Toluylsäure.}}{C_8H_8O_4} = CO_4 + \underset{\text{Toluol.}}{C_7H_8}$$

Nach dem Genuss von Toluylsäure tritt der zur Syrupsconsistenz verdampfte Harn an Aether Krystalle einer eigenthümlichen Säure ab. — Die Toluylsäure ist einbasisch.

Toluylsaures Ammoniak. Kleine Prismen.

Toluylsaures Kali. Sehr lösliche kleine Nadeln.

Toluylsaures Natron ist noch leichter löslich.

Toluylsaurer Baryt $C_8H_7BaO_4$. Undeutliche Krystalle.

Toluylsaurer Kalk. Lange glänzende Nadeln.

Toluylsaures Kupferoxyd $C_8H_7CuO_4$. Himmelblauer, in Ammoniak mit tiefblauer Farbe löslicher Niederschlag.

Toluylsaures Silberoxyd $C_8H_7AgO_4$. Käsiger Niederschlag, aus heissem Wasser in feinen Nadeln krystallisirend.

Toluylsäure-Aethyläther $C_8H_7(C_2H_5)O_4$. In die weingeistige Lösung der Toluylsäure leitet man Salzsäuregas, destillirt $^2/_3$ der Flüssigkeit ab und fällt aus dem Rückstande mit Wasser den Aether, der mit Ammoniak gewaschen und nach dem Trocknen über Chlorcalcium der Rectification unterworfen wird. Dem Zimmtsäure- oder Benzoesäureäther ähnlich riechendes Liquidum, das bei 228° siedet.

§. 1035. Nitrotoluylsäure $C_8H_7(NO_4)O_4$. Rauchende Salpetersäure wird mit Cymen gekocht, so lange sich rothe Dämpfe entwickeln, der Rückstand mit Wasser verdünnt und die gefällte Säure in das Ammoniaksalz verwandelt, aus dessen Lösung Salzsäure die Nitrotoluylsäure fällt; man krystallisirt sie nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen aus kochendem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle um.

Blassgelbe, rhombische Prismen, die von einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure nicht angegriffen werden.

Nitrotoluylsaures Ammoniak. Lange Nadeln; beim Kochen mit Kohle verlieren sie alles Ammoniak.

Nitrotoluylsaures Kali. Sehr lösliche kleine Nadeln.

Nitrotoluylsaures Natron ist noch nicht krystallisirt erhalten.

Nitrotoluylsaurer Baryt $C_8H_6Ba(NO_4)O_4$. Käsiger Niederschlag, aus heissem Wasser, worin er sehr löslich ist, beim Erkalten in schönen Krystallen anschiessend.

Nitrotoluylsaurer Strontian. Aus heissem Wasser in Krystallen sich abscheidend.

Nitrotoluylsaurer Kalk. Weisser Niederschlag, der aus heissem Wasser in Prismen krystallisirt.

Nitrotoluylsaures Kupferoxyd. Das basische Salz erhält man beim Vermischen von Kupfervitriol mit nitrotoluylsaurem Ammoniak.

Nitrotoluylsaures Silberoxyd $C_8 H_6 Ag (NO_4) O_4$. Käsiger Niederschlag, der sich in heissem Wasser leicht löst und daraus in federartigen Krystallen anschiesst.

Nitrotoluylsäure-Methyläther $C_8 H_6 (C H_3) (N O_4) O_4$. Salzsäuregas wird durch die Lösung der Nitrotoluylsäure in Holzgeist geleitet, die Masse destillirt, bis das Uebergehende anfängt, durch Wasser getrübt zu werden, und aus dem Rückstande mit Wasser der Aether gefällt; man kocht ihn einige Minuten mit rauchender Salpetersäure, fällt wieder mit Wasser und reinigt durch Krystallisation aus Aether.

Nitrotoluylsäure-Aethyläther $C_8 H_6 (C_2 H_5) (NO_4) O_4$. Darstellung wie die des Methyläther. Gelbliche, angenehm riechende Krystalle.

Xylenylgruppe.

§. 1036. Der zur Toluylsäure gehörige Alkohol, welcher dem Benzalkohol homolog sein würde, ist nicht bekannt. Nur der Kohlenwasserstoff, welcher zu demselben in dem Verhältniss, wie das Toluol zum Benzalkohol steht, ist bis jetzt aufgefunden.

§. 1037. **Xylol** (Xylen) $C_8 H_{10}$ (Homolog mit Benzin und Toluol §. 10).

Es findet sich in dem Oel, welches aus dem unreinen Holzgeist des Handels mit Wasser abgeschieden wird (zugleich mit Toluol und Cumol). — Man schüttelt dieses Oel mit concentrirter Schwefelsäure, dann mit Kalilauge, trocknet es über Chlorcalcium und rectificirt über Phosphorsäure; aus dem Destillat scheidet man durch fractionirte Destillationen das zwischen 128° — 130° Siedende.

Zwischen 128° und 130° siedende Flüssigkeit.

§. 1038. **Nitroxylol.** Man löst Xylol in Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und fällt mit Wasser. — Gelbe, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser und nicht so angenehm wie Nitrobenzin riechend. — Schwefelammonium verwandelt es in Xylidin.

§. 1039. **Sulfoxylolsäure** $C_8 H_{10} S_2 O_6$. Xylol wird mit dem 4fachen Vol. rauchender Schwefelsäure vermischt; nach mehreren Tagen scheiden sich Krystalle der Sulfoxylolsäure aus.

Zerfliessliche Krystalle, aus Xylol gut krystallisirend, in höherer Temperatur schmelzend und beim Erkalten wieder zu feinen Prismen erstarrend, bei stärkerem Erhitzen sich schwärzend.

Sulfoxylolsaures Baryt $C_8H_9BaS_2O_6$. Perlglänzende Schuppen.

Nitrosulfoxylolsäure. Nitroxylol wird in rauchender Schwefelsäure gelöst. — Das Barytsalz $C_8H_8Ba(NO_4)S_2O_6$ ist ein krystallinisches Pulver.

§. 1040. **Xylidin** $C_8H_{11}N$. Nitroxylol wird mit Schwefelammonium reducirt, das oxalsaure Salz des gebildeten Xylidins dargestellt und dieses durch Umkrystallisiren gereinigt.

Das Xylidin ist ein Oel, das an der Luft schnell Sauerstoff aufnimmt und verharzt, bei 213°—214° siedet und Lackmus bläut.

Das **schwefelsaure Xylidin** reagirt sauer, ist schwer löslich in kaltem Wasser und krystallisirt aus heissem in langen Nadeln.

Das **oxalsaure** Salz reagirt sauer.

Das **Platindoppelsalz** bildet sternförmige Gruppen von kurzen gelben Nadeln.

Cumenylgruppe.

§. 1041. Der Alkohol des Radicals **Cumenyl** C_9H_{11}, der mit dem Benzalkohol und Cuminalkohol homolog sein wird, ist noch nicht entdeckt, man kennt bis jetzt nur den **Cumenylwasserstoff** C_9H_{12}, das **Cumidin** $C_9H_{13}N$ und davon sich ableitende Verbindungen, und das **Cyancumenyl** $C_{10}H_{11}N$.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\};\qquad \left.\begin{matrix}C_9H_{11}\\H\end{matrix}\right\}$$

Typus — Cumenylwasserstoff, Cumol

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\};\qquad \left.\begin{matrix}C_9H_{11}\\Cy\end{matrix}\right\};$$

Typus — Cyancumenyl, Cumonitril

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.;\qquad N\left\{\begin{matrix}C_9H_{11}\\H\\H\end{matrix}\right..$$

Typus — Cumidin

Cumenylwasserstoff, Cumol C_9H_{12}.

§. 1042. Dieser Kohlenwasserstoff kommt zugleich mit seinen Homologen (§. 10) im Steinkohlentheeröl und dem Oel des rohen Holz-

geistes vor; er entsteht auch bei Destillation der Cuminsäure mit überschüssigem Kalk oder Baryt und wahrscheinlich auch bei Behandlung des Phorons mit Phosphorsäureanhydrid. —

Farbloses, angenehm riechendes Liquidum, leichter als Wasser und nicht löslich darin, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether und den flüchtigen Oelen; es siedet bei 151°,4 und die Dampfdichte ist 3,96.

Rauchende Schwefelsäure verwandelt das Cumol in Sulfocumenylsäure. — Kalte Salpetersäure ist ohne Einwirkung; beim Kochen entsteht erst Nitrocumol, dann ein krystallinischer Körper, wahrscheinlich Binitrocumol und zuletzt Benzoesäure. — Eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure bildet Binitrocumol.

§. 1043. Nitrocumol $Є_7 H_{11} (N O_4)$. Schweres Oel, aus Cumol und rauchender Salpetersäure sich bildend.

Schwefelammonium verwandelt es in Cumidin.

Schwefligsaures Ammoniak scheint kein krystallinisches Product zu bilden.

Binitrocumol $Є_9 H_{10} (N O_4)_2$. Ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure lässt man auf Cumol einwirken. Das Product wird von Schwefelammonium in Nitrocumidin übergeführt.

§. 1044. Sulfocumenylsäure $Є_9 H_{12} S_2 O_6 \left[\begin{matrix} Є_9 H_{11} S_2 O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \bigg]$. Man löst in 2 Thl. rauchender Schwefelsäure 1 Thl. Cumol, verdünnt die braune Lösung mit Wasser und sättigt mit kohlensaurem Baryt. Das Filtrat liefert nach der Concentration schöne glänzende Blättchen von sulfocumenylsaurem Baryt $Є_9 H_{11} Ba S_2 O_6$. Die Lösung dieses Salzes zersetzt sich nicht beim Kochen und fällt nicht Chlorcalcium, Bleizucker, Sublimat, Kupferchlorid u. s. w.

Cyancumenyl (Cumonitril) $Є_{10} H_{11} N$.

§. 1045. Cuminsaures Ammoniak wird der trocknen Destillation unterworfen und mit dem Uebergehenden die Operation noch 5 bis 6 mal wiederholt; das ölige Destillat wäscht man mit Ammoniak und Salzsäure.

$$\underset{\text{Cuminsaures Ammoniak.}}{Є_{10} H_{11} (N H_4) O_4} = \underset{\text{Cyancumenyl.}}{Є_{10} H_{11} N} + 4 H O$$

Farbloses, das Licht stark brechendes und angenehm riechendes Oel, das leichter als Wasser ist und sich darin kaum, in Alkohol und Aether dagegen leicht löst; es siedet bei 239°.

Beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht Cuminsäure. Weingeistiges Kali verwandelt es in eine krystallinische Cuminamid enthaltende Masse.

Cumidin $C_9 H_{13} N$.

§. 1046. Eine weingeistige Lösung von Nitrocumol wird anhaltend mit überschüssigem Schwefelammonium gekocht; nach vollständiger Umwandlung des Nitrocumols entfernt man Weingeist und Schwefelammonium durch Destillation, löst den Rückstand in Salzsäure, verdunstet die Lösung des salzsauren Cumidins bis zur Krystallisation und scheidet aus dem Salze das Cumidin mit Kali ab. Zur vollständigen Reinigung stellt man noch das oxalsaure Salz der Basis dar und zerlegt die farblosen Krystalle desselben mit Kali.

Das Cumidin ist ein farbloses, das Licht stark brechendes Oel, von 0,9526 spec. Gew. und eigenthümlichem Geruch, das in einer Mischung von Kochsalz und Eis krystallisirt, bei 225° siedet und schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. In Alkohol, Holzgeist und Aether ist es leicht löslich, Wasser löst es in geringer Menge. An der Luft wird das Cumidin schnell gelb, zuletzt roth.

Concentrirte Salpetersäure löst es mit rother Farbe. Wasser scheidet aus der Lösung Flocken ab, die saure Eigenschaften zu besitzen scheinen.

Chromsäure wirkt heftig ein.

Brom bildet unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure einen in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen festen Körper, der aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln anschiesst.

Ein Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kali erzeugt eine nach Trichlorphenylalkohol riechende braune Masse, die beim Behandeln mit Alkohol einen dem Chloranil ähnlichen Körper hinterlässt.

Kalium verwandelt sich beim Erhitzen in Cumidindampf in Cyankalium.

Das Cumidin liefert den Anilen und Aniliden ähnliche Verbindungen. In Kohlenoxychlorid erhitzt es sich und es entsteht ein aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirender Körper (dem Carbanilid homolog). Die Lösung des Cumidins in Schwefelkohlenstoff entwickelt Schwefelwasserstoff und Wasser fällt ein Oel, das bald erstarrt; aus Alkohol krystallisirt diese Verbindung in langen Nadeln (dem Sulfocarbanilid homolog).

Das Cumidin reagirt nicht auf Curcumapapier und geröthetes Lackmuspapier; die wässrige Lösung fällt Eisenchlorid, aber nicht Zink- oder Thonerdelösungen.

Mit Chlorkalk giebt es nicht wie das Anilin eine violette Färbung.

Die meisten Cumidinsalze sind krystallisirbar, in Wasser und noch leichter in Alkohol löslich, färben sich an der Luft röthlich und besitzen saure Reaction.

Salzsaures Cumidin $C_9 H_{13} N, H Cl$. Farblose Prismen, in höherer Temperatur schmelzend und sublimirend.

Platinchlorid zur heissen Lösung gefügt bildet ein Salz $C_9 H_{13} N, H Cl, Pt Cl_2$, das sich beim Erkalten in langen gelben Nadeln absetzt; es wird erst über 100° zersetzt. Einige Tropfen Alkohol lösen eine ziemlich bedeutende Menge des Salzes vollständig, nach einiger Zeit scheiden sich aus der Lösung rothe Oeltropfen ab, die nach Verdunstung des Weingeistes krystallinisch erstarren. Chlorpalladium liefert ein dem vorigen ähnliches Salz.

In der weingeistigen Cumidinlösung bringen Sublimat und Cyanqueck-

silber weisse, krystallinische Niederschläge hervor; Goldchlorid erzeugt einen braunen, in vielem Weingeist mit violetter Farbe löslichen Niederschlag.

Bromwasserstoffsaures, Jodwasserstoffsaures und fluorwasserstoffsaures Cumidin krystallisiren leicht.

Salpetersaures Cumidin $C_9 H_{13} N, N H O_6$. Lange, farblose Nadeln.

Salpetersaures Silberoxyd bildet mit dem Cumidin ein in langen Nadeln krystallisirendes Salz.

Schwefelsaures Cumidin $2 C_9 H_{13} N, S_2 H_2 O_8$. In Wasser wenig, in Alkohol mehr lösliche Krystallmasse.

Schwefelsaures Kupferoxyd giebt mit Cumidin einen grünen Niederschlag.

Phosphorsaures Cumidin krystallisirt leicht.

Oxalsaures Cumidin krystallisirt leicht. Bei der Destillation liefert es ein krystallinisches Product, wahrscheinlich dem Oxanilid homolog.

Essigsaures und weinsaures Cumidin sind krystallisirende Verbindungen.

§. 1047. Nitrocumidin $C_9 H_{12} (NO_4) N$. Binitrocumol wird leicht von Schwefelammonium in Nitrocumidin übergeführt. — Gelbliche, unter 100⁰ schmelzende, in höherer Temperatur theilweise unzersetzt destillirende Schuppen; in Wasser ist es nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Brom bildet mit dem Nitrocumidin ein nicht basisches, in langen Nadeln krystallisirendes Product.

Mit Chlorbenzoyl, Chlorcinnamyl und Chlorcumyl entstehen dem Benzanilid homologe Producte.

In der Wärme wird das Nitrocumidin heftig vom Chlorbenzoyl angegriffen; man wäscht das Product mit saurem, alkalischem und reinem Wasser und löst es in kochendem Weingeist, woraus es in glänzenden Nadeln anschiesst. Die Zusammensetzung ist $C_{16} H_{16} N_2 O_6$ $\left[N \begin{cases} C_7 H_5 O_2 \\ C_9 H_{10} (N O_4) \\ H \end{cases} \right]$.

Das Nitrocumidin reagirt schwach alkalisch und neutralisirt die Säuren. Die Salze sind krystallisirbar und färben sich in feuchtem Zustande blaugrün.

Salzsaures Nitrocumidin $C_9 H_{12} (N O_4) N, H Cl + 2$ aq. Farblose, seidenglänzende Nadeln. Die Platinverbindung krystallisirt in gelben, leicht veränderlichen Nadeln.

Salpetersaures Nitrocumidin. Asbestartige Nadeln.

Schwefelsaures Nitrocumidin $2 C_9 H_{12} (N O_4) N, S_2 H_2 O_8 + 4$ aq. Glänzende, lange Nadeln.

Oxalsaures Nitrocumidin. Feine Nadeln.

§. 1048. Cyancumidin $C_{20} H_{26} N_4$ ($2 C_9 H_{13} N, 2 Cy$). Cyangas scheidet aus der weingeistigen Cumidinlösung lange Nadeln dieser Verbindung ab. Mit Salzsäure giebt sie ein sehr schwer lösliches Salz.

Cumylgruppe.

§. 1049. Das Radical dieser Gruppe, Cumyl $C_{10}H_{11}O_2$, ist dem Benzoyl und Toluyl homolog. Die wichtigsten Verbindungen sind:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O_2\\H\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O_2\\C_{10}H_{11}O_2\end{matrix}\right\}$$

Typus — Cumylaldehyd (Cuminol) — Cumyl.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2;\quad \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2;\quad \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O_2\\C_{10}H_{11}O_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Typus — Cuminsäure — Cuminsäureanhydrid.

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O_2\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Typus — Cumylchlorür.

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.;\quad N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}O_2\\H\\H\end{matrix}\right..$$

Typus — Cuminamid.

Der zur Cumylgruppe gehörige Alkohol ist der Cuminalkohol $C_{10}H_{14}O_2$.

Cumyl $C_{20}H_{22}O_4$.

§. 1050. Cumylchlorür lässt man auf Cumylkalium einwirken:

$$\underset{\text{Cumylchlorür}}{C_{10}H_{11}O_2,\ Cl} + \underset{\text{Cumylkalium}}{C_{10}H_{11}O_2,\ K} = \underset{\text{Cumyl.}}{C_{20}H_{22}O_4} + K\,Cl$$

Aequivalente Mengen von Cumylchlorür und Cumylkalium werden gelinde erwärmt; das Product wäscht man mit schwacher Kalilauge, schüttelt dann mit Aether, welcher das Cumyl löst, trocknet die abgegossene ätherische Lösung mit Chlorcalcium und verdunstet den Aether im Wasserbade.

Es ist ein Oel, schwerer als Wasser, in der Kälte wenig, in der Wärme stark nach Geranium riechend; in einer Kältemischung von Kochsalz und Schnee wird das Cumyl fest, über 300° siedet es und zersetzt sich dabei in Cuminsäure und andre Producte; in kaltem Alkohol ist es wenig, in kochendem und in Aether leicht löslich. — Von rauchender Salpetersäure scheint es in eine Nitroverbindung verwandelt zu werden. — Beim Erwärmen mit Kalihydrat und weingeistiger Kalilösung wird cuminsaures Kali gebildet und zugleich tritt der Geruch nach Cuminol auf:

$$\underset{\text{Cumyl}}{C_{20}H_{22}O_4} + K\,H\,O_2 = \underset{\text{Cuminsaures Kali}}{C_{10}H_{11}KO_4} + \underset{\text{Cuminol.}}{C_{10}H_{12}O_2}$$

Cumylaldehyd, Cuminol $C_{10}H_{12}O_2$.

§. 1051. Das flüchtige Oel von Cuminum Cyminum (Römisches Kümmelöl) besteht im Wesentlichen aus dem Cumylaldehyd und einem Kohlenwasserstoff, dem Cymen (§. 1066). — Zur Abscheidung des Cumylaldehyds wird mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron geschüttelt, das abgeschiedene Salz (vergl. §. 1054) auf einem Filter gesammelt, dann zwischen oft erneuertem Papier abgepresst und mit einer Lösung von kohlensaurem Natron der Destillation unterworfen, bei welcher mit den Wasserdämpfen der Cumylaldehyd übergeht.

Farblose Flüssigkeit, stark nach Kümmelöl riechend und scharf und brennend schmeckend; sie siedet bei 220° und die Dampfdichte ist 5,24. —

Wird der Cumylaldehyd bei Luftzutritt gekocht, so entsteht Cuminsäure; dieselbe Säure bildet sich bei Einwirkung der Chromsäure, der Salpetersäure, des feuchten Chlors, und unter Wasserstoffentwickelung beim Schmelzen mit Kalihydrat. — Weingeistiges Kali zerlegt den Cumylaldehyd in Cuminsäure und Cuminalkohol. — Kalium entwickelt in der Wärme Wasserstoff und bildet Cumylkalium.

Concentrirte Schwefelsäure färbt ihn roth, Wasser scheidet eine dicke Masse ab.

Chlor und Brom veranlassen die Entstehung von Substitutionsproducten. Phosphorchlorid verwandelt den Cumylaldehyd in Chlorocumol (§. 1053).

Schwefelammonium führt ihn über in Sulfocuminol $C_{10}H_{12}S_2$, eine harzige, schwer zu reinigende Masse.

Mit den sauren schwefligsauren Alkalien geht der Cumylaldehyd Verbindungen ein.

Cumylkalium $C_{10}H_{11}KO_2$. Man erwärmt Kalium in einem bedeckten Platintiegel mit Cumylaldehyd, presst das Product zwischen Papier und lässt es über Schwefelsäure im Vacuum liegen. — Amorphe, gelatinöse Masse, an der Luft rasch in cuminsaures Salz übergehend, durch Wasser in Cumylaldehyd und Kali zerlegt werdend und mit Chlorcumyl Chlorkalium und Cumyl gebend.

Chlorbenzoyl liefert mit dem Cumylkalium ein nicht krystallirendes, dem Cumyl ähnliches Oel (Benzoyl-Cumyl ?), das in Berührung mit Kali oder Wasser in Cumyl und andre Producte zerfällt.

§. 1052. Chlorcumylaldehyd $C_{10}H_{11}ClO_2$ $\left[\begin{matrix}C_{10}H_{10}ClO_2\\ H\end{matrix}\right\}\bigg]$. Trocknes Chlor wird von trocknem Cumylaldehyd unter Salzsäureentwickelung absorbirt. — Gelbliches, heftig riechendes Oel, schwerer als Wasser, an feuchter Luft schnell in Salzsäure und Cuminsäure übergehend. — Bei der Destillation wird es in Salzsäure, ein eigenthümliches Oel und Kohle zersetzt. Von Ammoniak wird es kaum angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe und unter Entwickelung von Salzsäure; an feuchter Luft scheiden sich aus der Lösung Cuminsäurekrystalle ab.

Bromcumylaldehyd $C_{10}H_{11}BrO_2$. Bei Einwirkung des Broms auf Cumylaldehyd entsteht ein dem Chlorcumylaldehyd ähnliches Oel.

§. 1053. **Chlorocumol** $C_{10}H_{12}Cl_2$. Phosphorchlorid wirkt heftig auf Cumylaldehyd ein und bildet Chlorocumol und Phosphoroxychlorid, die man durch Destillation trennt. — Zwischen 250° und 260° siedendes Oel, schwerer als Wasser und unlöslich darin. Kali scheint es nicht zu verändern; weingeistiges Schwefelkalium verwandelt es in einen unangenehm riechenden Körper.

§. 1054. **Schwefligsaures Cumylaldehyd-Ammonium.** Nadeln.

Schwefligsaures Cumylaldehyd-Kalium. Glänzende Blättchen, in Wasser nicht ohne Zersetzung löslich.

Schwefligsaures Cumylaldehyd-Natrium $C_{10}H_{11}NaS_2O_6 + 4$ aq. Farblose Nadeln, beim Aufbewahren gelb werdend.

Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_4$.

§. 1055. Auf geschmolzenes Kalihydrat lässt man Cumylaldehyd oder Römisch-Kümmelöl tropfen, löst die Masse in Wasser, fällt mit Salzsäure die Cuminsäure, die durch Sublimation oder Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird.

Farblose Nadeln oder Blättchen, etwas über 200° schmelzend, über 250° siedend und unverändert sublimirend; die Dämpfe riechen reizend; in Alkohol und Aether ist die Cuminsäure leicht, wenig in kaltem, mehr in kochendem Wasser löslich; sie verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen.

Mit concentrirter Schwefelsäure bildet sie eine farblose Lösung. Von rauchender Salpetersäure wird sie in Nitrocuminsäure, von einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure in Binitrocuminsäure verwandelt.

Phosphorchlorid bildet mit ihr Cumylchlorür, Phosphoroxychlorid und Salzsäure.

Bei Destillation mit Kalk wird sie in Kohlensäure und Cumol zerlegt:

$$\underset{\text{Cuminsäure}}{C_{10}H_{12}O_4} = CO_4 + \underset{\text{Cumol.}}{C_9H_{12}}$$

Die Cuminsäure wird im thierischen Organismus nicht verändert.

Cuminsaures Ammoniak. Krystalle, die in höherer Temperatur Wasser abgeben und in Cuminamid und Cumonitril übergehen.

Cuminsaures Kali ist zerfliesslich.

Cuminsaurer Baryt $C_{10}H_{11}BaO_4$. Weisse, glänzende Blättchen.

Cuminsaurer Kalk. Kleine Nadeln.

Cuminsaures Kupferoxyd. Blauer Niederschlag, bei trockner Destillation Cuminsäure und Cumol liefernd.

Cuminsaures Bleioxyd. Weisser Niederschlag.

Cuminsaures Silberoxyd $C_{10}H_{11}AgO_4$. Weisser, käsiger, am Lichte bald schwarz werdender Niederschlag; bei trockner Destillation liefert er dieselben Producte wie das Kupfersalz.

§. 1056. Cuminsäure - Aethyläther $C_{10}H_{11}(C_2H_5)O_4$. Salzsäure wird durch eine weingeistige Lösung der Cuminsäure geleitet, durch gelindes Erhitzen der überschüssige Alkohol entfernt und in höherer Temperatur der Aether überdestillirt. — Farbloses, nach Reinetten riechendes Liquidum, leichter als Wasser und bei 240° siedend; die Dampfdichte ist 6,65.

Cuminsäure - Phenyläther $C_{10}H_{11}(C_6H_5)O_4$. Cumylchlorür lässt man auf Kaliumphenylat einwirken oder unterwirft Cumyl-Salicylanhydrid (oder aequivalente Mengen von Cumylchlorür und salicylsaurem Natron) der trocknen Destillation; durch Kochen mit verdünnter Kalilauge und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man das Product rein.

Sternförmig gruppirte Nadeln oder glänzende Blättchen, die bei 60° schmelzen, bei 47° krystallinisch erstarren und in höherer Temperatur unverändert sublimiren; in der Wärme tritt der Geruch nach Geranium auf. Wässriges Kali lässt den Cuminsäure-Phenyläther in der Siedhitze unverändert, weingeistiges Kali zerlegt ihn in Cuminsäure und Phenylalkohol, concentrirte Schwefelsäure bildet Cuminsäure und Phenylschwefelsäure.

§. 1057. Nitrocuminsäure $C_{10}H_{11}(NO_4)O_4$. — Cuminsäure wird einige Minuten mit rauchender Salpetersäure gekocht, mit Wasser die gebildete Nitrocuminsäure gefällt und diese aus Weingeist umkrystallisirt. — Gelbliche Schuppen, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Mit Ammoniak, Kali und Natron bildet die Säure leicht lösliche krystallisirbare Salze. Das Silbersalz $C_{10}H_{10}Ag(NO_4)O_4$ ist ein weisser Niederschlag.

Binitrocuminsäure $C_{10}H_{10}(NO_4)_2O_4$. Geschmolzene Cuminsäure wird in ein schwach erwärmtes Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure gebracht; nach erfolgter Lösung erhitzt man zum Kochen, worauf sich bald glänzende Blättchen abscheiden, die gewaschen und aus heissem Weingeist umkrystallisirt werden. — In Aether leicht lösliche Blättchen, auf welche kochende, rauchende Salpetersäure ohne Einfluss ist und die von Ammoniak oder concentrirter Kalilauge weder gelöst noch verändert werden.

Cuminsäureanhydrid $C_{20}H_{22}O_6$.

§. 1058. Auf cuminsaures Natron lässt man Cumylchlorür oder Phosphoroxychlorid einwirken, und zieht das Cuminsäureanhydrid mit Aether aus. Dickes, farbloses Oel, aus dem sich nach einiger Zeit kleine glänzende Rhomben abscheiden und das nur sehr schwachen Geruch besitzt. An feuchter Luft verwandelt es sich in Cuminsäure, Ammoniak führt es in Cuminamid über.

§. 1059. **Acetyl-Cumylanhydrid** $C_{12} H_{14} O_6 \left[\begin{matrix} C_2 H_3 O_2 \\ C_{10} H_{11} O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \Big]$. Es entsteht aus Chloracetyl und cuminsaurem Natron und ist ein angenehm nach spanischem Wein riechendes Oel, schwerer als Wasser, bei der Destillation in Acetylsäureanhydrid und Cuminsäureanhydrid zerfallend, an feuchter Luft in Cuminsäure und Essigsäure übergehend und mit Kali cuminsaures und essigsaures Salz liefernd.

§. 1060. **Oenanthyl-Cumylanhydrid** $C_{17} H_{24} O_6 \left[\begin{matrix} C_7 H_{13} O_2 \\ C_{10} H_{11} O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \Big]$. Oenanthylsaures Kali bringt man mit Cumylchlorür zusammen. Schwach nach Aepfeln riechendes Oel, schwerer als Wasser, beim Erhitzen reizende Dämpfe ausstossend.

§. 1061. **Benzoyl-Cumylanhydrid** $C_{17} H_{16} O_6 \left[\begin{matrix} C_7 H_5 O_2 \\ C_{10} H_{11} O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \Big]$. Cuminsaures Natron und Chlorbenzoyl werden so lange mit einander erwärmt, bis der Geruch nach letzterem verschwunden ist; man zieht dann das Kochsalz mit warmem Wasser aus, wäscht das am Boden sich ausscheidende Oel mit einer Sodalösung, löst es dann in Aether und verdunstet die ätherische Lösung. — Dickflüssiges, fast farbloses Oel, von 1,115 spec. Gew. bei 23°; in einem offnen Gefässe erhitzt verflüchtigt es sich in scharfen Dämpfen, bei der Destillation zersetzt es sich. — An feuchter Luft wird es sauer; Kali verwandelt es in cuminsaures und benzoesaures Salz; von Ammoniak wird es in Cuminamid, Benzamid und benzoesaures Ammoniak übergeführt.

Cumylchlorür $C_{10} H_{11} O_2, Cl$.

§. 1062. Phosphorchlorid und Cuminsäure wirken erst bei 50°—60° auf einander; es entweicht Salzsäure und bei der Destillation gehen Phosphoroxychlorid und Cumylchlorür über. Das Cumylchlorür ist ein farbloses leicht bewegliches Liquidum, das zwischen 256° und 258° siedet. An feuchter Luft oder mit Kalilauge zusammengebracht, wird es zerlegt in Salzsäure und Cuminsäure. — Alkohol verwandelt es unter Wärmeentwickelung in Salzsäure und Cuminsäureäther. — Mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak entsteht Cuminamid, mit Anilin Cuminanilid.

Cuminamid $C_{10} H_{13} NO_2$.

§. 1063. Cuminsaures Ammoniak wird längere Zeit halb geschmolzen erhalten, oder in einem zugeschmolzenen Rohre stark erhitzt; man kann auch Ammoniak mit Cuminsäureanhydrid erhitzen oder kohlensaures Ammoniak mit Cumylchlorür erwärmen. Aus verdünnten Lösungen krystallisirt das Cuminamid in langen Nadeln, aus concentrirten in glänzenden Tafeln; in kaltem Waser ist es kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich. — Von Säuren und Alkalien wird es selbst beim Kochen schwierig zersetzt.

Sulfophenyl-Cuminamid $C_{16}H_{17}NS_2O_6\left[N\begin{cases}C_6H_5S_2O_4\\C_{10}H_{11}O_2\\H\end{cases}\right]$. Prismen, die in kaltem Weingeist ziemlich, in heissem Weingeist leicht löslich sind.

Sulfophenyl-Benzoyl-Cuminamid $C_{23}H_{21}NS_2O_8\left[N\begin{cases}C_6H_5S_2O_4\\C_7H_5O_2\\C_{10}H_{11}O_2\end{cases}\right]$. Es krystallisirt in Prismen.

Salicyl-Cuminamid $C_{17}H_{17}NO_6\left[N\begin{cases}C_7H_5O_4\\C_{10}H_{11}O_2\\H\end{cases}\right]$. Cumylchlorür erhitzt man mit Salicylamid. Das lange Zeit weich bleibende Produkt löst man in kochendem Alkohol, woraus es in sich in feinen Nadeln abscheidet.

§. 1064. **Cuminanilid** $C_{16}H_{17}NO_2\left[N\begin{cases}C_{10}H_{11}O_2\\C_6H_5\\H\end{cases}\right]$. Lange, in Weingeist wenig lösliche Nadeln, bei Einwirkung des Anilins auf Cumylchlorür entstehend.

Cymylgruppe.

§. 1065. Das Radical Cymyl $C_{10}H_{13}$ steht zum Cumyl in demselben Verhältniss, wie das Toluenyl zum Benzoyl oder das Aethyl zum Acetyl. Die näher untersuchten Verbindungen dieser Gruppe sind der **Cymylwasserstoff** oder das **Cymen** $C_{10}H_{14}$ und der **Cymylalkohol** oder **Cuminalkohol** $C_{10}H_{14}O_2$.

Cymylwasserstoff, Cymen $C_{10}H_{14}$.

§. 1066. Er kommt im Römischen Kümmelöl zugleich mit dem Cuminol vor und kann aus dem Cuminalkohol durch Einwirkung des weingeistigen Kali's und aus dem Laurineencamphor durch Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink erhalten werden.

Römisch Kümmelöl wird mit saurem schwefligsaurem Natron geschüttelt und das vom schwefligsaurem Cuminol-Natrium abgepresste Oel der Destillation unterworfen, indem der bei 171,°5 siedende Theil desselben für sich aufgefangen wird. — Laurineencamphor wird in kleinen Stücken auf Chlorzink geworfen, das man in einem geräumigen Kolben zum anfangenden Schmelzen erhitzt hat; zugleich mit dem Cymen geht noch unzersetzter Camphor über, weshalb man das Product noch einmal derselben Operation unterwirft:

$$\underset{\text{Camphor}}{C_{10}H_{16}O_2} = \underset{\text{Cymen.}}{C_{10}H_{14}} + 2\,HO.$$

Farbloses, das Licht stark brechendes Liquidum, von 0,861 spec. Gew.; es riecht angenehm citronenartig, wenn es aus dem Kümmel-

öl erhalten wird; es siedet bei 175,°5 und die Dampfdichte ist 4,59—4,70 gefunden. In Wasser ist es nicht, in Alkohol, Aether und den flüchtigen Oelen leicht löslich.

Concentrirte Schwefelsäure lässt es unverändert; rauchende Schwefelsäure bildet damit die Sulfocymylsäure.

Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Cymen in Toluylsäure oder Nitrotoluylsäure verwandelt. — Ein kalt gehaltenes Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure wirkt kaum ein, beim Erwärmen bis auf 50° entstehen Binitrocymen und andre Producte.

Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt geht ein eigenthümliches Oel über.

Chlor und Brom wirken schon in der Kälte auf Cymen ein; die Producte zersetzen sich bei der Destillation.

Weingeistiges Kali oder schmelzendes Kalihydrat lassen das Cymen unverändert.

§. 1067. Binitrocymen $ЄH_{12}(NO_4)_2$. — Farblose, schön irisirende rhombische Tafeln, die bei 54° schmelzen, bei 43° krystallinisch erstarren und bei stärkerem Erhitzen verpuffen; in Wasser sind sie nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich.

§. 1068. Sulfocymylsäure $Є_{10}H_{14}S_2O_6$ $\left[\begin{matrix}(Є_{10}H_{13}S_2O_4) \\ H\end{matrix}\Big\} O_2\right]$.
Cymen wird bei gewöhnlicher Temperatur in rauchender Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt und die Auflösung des sulfocymylsauren Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff zerlegt; das Filtrat hinterlässt beim Verdunsten im Vacuum die Säure.

Kleine zerfliessliche Krystalle.

Sulfocymylsaurer Baryt $Є_{10}H_{13}BaS_2O_6 + 4$ aq. Glänzende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Blättchen.

Sulfocymylsaures Bleioxyd $Є_{10}H_{13}PbS_2O_6 + 4$ aq. Glänzende Blättchen.

Cymylalkohol, Cuminalkohol $Є_{10}H_{14}O_2$.

§. 1069. Cumylaldehyd lässt man mit einer weingeistigen Kalilösung etwa eine Stunde sieden, verdünnt darauf mit Wasser und destillirt; mit den Weingeist- und Wasserdämpfen geht der Cuminalkohol (und Cymen) über, der sich aus dem Destillat ölförmig abscheidet und nach dem Entwässern mit Chlorcalcium der Rectification unterworfen wird, bis das Product constant bei 243° siedet:

$$\underset{\text{Cumylaldehyd}}{2\,Є_{10}H_{12}O_2} + KHO_2 = \underset{\text{Cuminsaures Kali}}{Є_{10}H_{11}KO_4} + \underset{\text{Cuminalkohol.}}{Є_{10}H_{14}O_2}$$

Wasserhelle, ölartige Flüssigkeit, von schwachem, angenehm aromatischem Geruch und brennend gewürzhaftem Geschmack, die bei 243° ohne Zersetzung siedet, an der Luft unverändert bleibt und Lackmus nicht röthet. — Weingeist löst den Cuminalkohol, Wasser scheidet ihn aus dieser Lösung wieder ab.

Kalium löst sich unter Wasserstoffentwickelung im Cuminalkohol und es entsteht eine gelbliche, körnige Verbindung. — Weingeistiges Kali zerlegt ihn bei anhaltendem Sieden oder Kalihydrat beim Schmelzen in Cuminsäure und Cymen:

$$\underset{\text{Cuminalkohol}}{3\,\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{14}\mathrm{O}_2} + \mathrm{K\,H\,O}_2 = \underset{\text{Cuminsaures Kali.}}{\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{11}\mathrm{K\,O}_4} + \underset{\text{Cymen}}{2\,\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{14}} + 4\,\mathrm{H\,O}$$

Salpetersäure wirkt bei gelindem Erwärmen heftig ein und bildet Cuminsäure.

Mit concentrirter Schwefelsäure mischt sich der Cuminalkohol unter bedeutender Wärmeentwickelung und es entsteht eine in der Kälte spröde, in heissem Wasser halbflüssig werdende harzige Masse.

Chlorbenzoyl bildet mit Cuminalkohol oder der Kaliumverbindung Benzoesäure-Cymyläther; bei Anwendung des Cuminalkohols tritt bei 80° heftige Salzsäureentwickelung ein und der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer butterartigen, undeutlich krystallinischen Masse, die sich nicht unzersetzt destilliren lässt und schon beim Waschen mit Wasser zersetzt wird.

§. 1070. **Thymol** $\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{14}\mathrm{O}_2$. Der sauerstoffhaltige Bestandtheil der flüchtigen Oele von Thymus vulgaris und von Monarda punctata ist mit dem Cymylalkohol isomerisch. — Aus dem Thymianöl setzen sich häufig Krystalle des Thymols ab, welche nach Thymian riechen, bei 44° schmelzen, bei 230° ohne Zersetzung destilliren, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich sind. — Die aus dem Monardaöl sich absetzenden Krystalle (Monardacampher) riechen ebenfalls nach Thymian, schmelzen bei 48°, erstarren wieder bei 38° und sieden bei etwa 220°; in Alkohol und Aether sind sie leicht löslich. —

Das Thymol reagirt nicht auf Pflanzenfarben, löst sich aber in den kaustischen Alkalien.

Von Salpetersäure wird es heftig angegriffen und verharzt. — Chromsäure oder Braunstein und Schwefelsäure führen es in Thymoil über.

Chlor wirkt stark darauf ein und es entsteht eine dicke gelbliche Flüssigkeit: $\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_8\mathrm{Cl}_6\mathrm{O}_2$.

In der Wärme löst sich das Thymol in concentrirter Schwefelsäure und beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse von Sulfothymolsäure $\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{14}\mathrm{S}_2\mathrm{O}_8$, deren Baryt- oder Bleisalz aus absolutem Alkohol in krystallinischen Krusten sich abscheidet.

Phosphorsäureanhydrid führt das Thymol in einen bei 180° siedenden Kohlenwasserstoff über.

§. 1071. **Thymoil** $\mathrm{C}_{12}\mathrm{H}_{16}\mathrm{O}_4$. (Homolog mit Chinon §. 990.) Die mit Wasser verdünnte Lösung des Thymols in concentrirter Schwefelsäure wird mit überschüssigem Braunstein vermischt und gelinde erwärmt, wobei heftige Reaction eintritt; mit den Wasserdämpfen gehen Oeltropfen über, die bald erstarren und aus einer Mischung von Alkohol und Aether umkrystallisirt werden.

Orangefarbene, sehr glänzende Blättchen, die dem Jod ähnlich riechen, in Wasser kaum, in Alkohol wenig, in Aether leicht löslich sind, bei 48° schmelzen und bei 100° schon reichliche Dämpfe entwickeln; beim Versuch sie zu destilliren steigt die Temperatur rasch auf 235°, wobei ein grosser Theil sublimirt, während eine rothe ölige Flüssigkeit zurückbleibt, die beim Erkalten erstarrt.

Concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure lösen in der Kälte das Thymoil unverändert, in höherer Temperatur tritt Zersetzung ein.

Chlor bildet beim Erwärmen Substitutionsproducte.

Die Alkalien lösen es allmälig zu einer dunkelrothen Flüssigkeit.

Reducirende Substanzen verwandeln das Thymoil in Thymoilol.

Thymoilol $C_{12}H_{18}O_4$ (homolog mit Hydrochinon). Schweflige Säure lässt man längere Zeit auf Thymoil einwirken. — Kleine, farblose Prismen, etwas in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich; durch Oxydationsmittel werden sie wieder in Thymoil übergeführt.

Verbindung des Thymoil mit dem Thymoilol $C_{12}H_{16}O_4$, $C_{12}H_{18}O_4$. (Dem grünen Hydrochinon entsprechend.) Gleiche Gewichtsmengen der beiden Stoffe lösen sich in kochendem Alkohol mit rother Farbe und beim Erkalten setzen sich prismatische Krystalle ab, die im durchfallenden Lichte violett, im reflectirten bronzefarben und metallglänzend erscheinen. Dieselbe Verbindung entsteht bei der ersten Einwirkung der schwefligen Säure auf Thymoil oder der oxydirenden Substanzen auf Thymoilol.

§. 1072. Carvol $C_{10}H_{14}O_2$. Es ist zugleich mit einem Kohlenwasserstoff in dem flüchtigen Kümmelöl (aus Carum carvi) enthalten und gleich dem Thymol mit dem Cuminalkohol isomerisch. — Kümmelöl wird mit dem gleichen Volumen alkoholischer Schwefelammoniumlösung vermischt, der ausgeschiedene Krystallbrei (Schwefelwasserstoff-Carvol) ausgepresst und mit weingeistigem Kali digerirt; Wasser scheidet das Carvol ab, welches über Chlorcalcium rectificirt wird. — Das ölförmige Carvol ist leichter als Wasser, siedet über 250°, wird von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure verharzt und geht mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure Verbindungen ein; auch Cyanwasserstoff wird absorbirt, aber durch einen Luftstrom wieder ausgetrieben.

Schwefelwasserstoff-Carvol $2\,C_{10}H_{14}O_2, 2\,HS$. Darstellung siehe oben. Aus heisser alkoholischer Lösung krystallisirt es in langen, seidenglänzenden Nadeln, die schmelzbar sind und sich bei vorsichtigem Erhitzen unverändert verflüchtigen lassen. — Wird durch die weingeistige Lösung lange Schwefelwasserstoff geleitet, so scheidet sich ein dickes Oel ab: Schwefelwasserstoff-Schwefelcarvol $2\,C_{10}H_{14}S_2, 2\,HS$; in Aether ist es löslich und wird durch Alkohol daraus in weissen Flocken gefällt, die sich nach dem Trocknen pulvern lassen.

Salzsaures Carvol $C_{10}H_{14}O_2, HCl$. Oel, das sich beim Einleiten des Salzsäuregases in Carvol bildet.

§. 1073. Carvacrol $C_{10}H_{14}O_2$. Wird Kümmelöl mit gepulvertem Kalihydrat oder glasiger Phosphorsäure destillirt, so scheidet sich das Carvacrol bei Behandlung des Rückstandes mit Wasser ab; auch bei Einwirkung des Jods auf

Kümmelöl oder Laurineencamphor entsteht diese Verbindung. — Dickflüssiges farbloses Oel, unangenehm riechend und bei 232° siedend; in Wasser ist es etwas löslich; Ammoniakgas absorbirt es reichlich; von Kalihydrat wird es namentlich in der Wärme gebräunt und verharzt; Salpetersäure wirkt heftig darauf ein und verharzt es.

Naphtylgruppe.

§. 1074. Zu dieser Gruppe werden ausser den Verbindungen, welche das Radical Naphtyl $C_{10}H_7$ enthalten, noch die Verbindungen der davon sich ableitenden Radicale Oxynaphtyl $C_{10}H_5O_4$ und Phtalyl $C_8H_4O_4$ gezählt.

a. Naphtylverbindungen (Naphtyl aequivalent 1 Aeq. H).

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}; \qquad \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H\end{matrix}\right\}.$$

Typus — Naphtalin

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.; \qquad N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_7\\H\\H\end{matrix}\right..$$

Typus — Naphtalidin

b. Oxynaphtylverbindungen (Oxynaphtyl aequivalent 1 Aeq. H).

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2; \qquad \left.\begin{matrix}C_{10}H_5O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Typus — Oxynaphtylsäure (Alizarin?)

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}; \qquad \left.\begin{matrix}C_{10}H_5O_4\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Typus — Oxynaphtylchlorür.

c. Phtalylgruppe (Phtalyl aequivalent 2 Aeq. H).

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4; \qquad \left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4; \qquad C_8H_4O_4, O_2.$$

Typus — Phtalsäure — Phtalsäureanhydrid

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.; \qquad N\left\{\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H\end{matrix}\right.;$$

Typus — Phtalimid

$$\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2; \qquad \left.\begin{matrix}NH_2(C_8H_4O_4)\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Typus — Phtalaminsänre.

Die Phtalylgruppe schliesst sich der Phenylgruppe an, da bei der Zersetzung der Phtalsäure beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk Kohlensäure und Benzin (Phenylwasserstoff) auftreten.

Naphtalin $C_{10} H_8$.

§. 1075. Es ist ein allgemeines Zersetzungsproduct der organischen Stoffe in höherer Temperatur und findet sich namentlich im Steinkohlentheer; Stoffe mit geringerem Kohlenstoffgehalt, wie Alkohol, Essigsäure, Elaylgas u. s. w. liefern ebenfalls Naphtalin, wenn ihre Dämpfe durch zum Rothglühen erhitzte Röhren geleitet werden.

Steinkohlentheer, der längere Zeit an der Luft gestanden hat, wird zur Entfernung des Wassers in offnen Gefässen erhitzt und dann der Destillation unterworfen; es geht zuerst ein Oel über, welches bei Abkühlung auf — 10° Naphtalin absetzt; das später übergehende ist so reich daran, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einer butterartigen Masse erstarrt; die Krystalle werden durch Abpressen von anhängendem Oel befreit, dann wiederholt sublimirt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Farblose, eigenthümlich nach Theer riechende Krystalle, die aus Alkohol oder durch Sublimation in dünnen Blättchen, durch freiwillige Verdunstung der ätherischen Lösung in ausgebildeten Krystallen erhalten werden; sie schmelzen bei 79°, sieden bei 220° und die Dampfdichte ist 4,582; angezündet brennt das Naphtalin mit hellleuchtender Flamme. In kaltem Wasser ist es nicht, in heissem wenig löslich und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen; von Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen wird es leicht gelöst.

Von den Alkalien wird das Naphtalin nicht angegriffen.

Heisse concentrirte Schwefelsäure löst es und bildet Sulfonaphtalinsäure (§. 1109), zuweilen auch Disulfonaphtalinsäure (§. 1113); rauchende Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid erzeugen gleichzeitig Sulfonaphtalin (§. 1114).

Chromsäure verwandelt es zuweilen in eine eigenthümliche Säure (§. 1076).

Salpetersäure führt es in der Kälte langsam in Nitronaphtalin über; in der Wärme entstehen nach der Dauer der Einwirkung Nitronaphtalin (§. 1106), Binitronaphtalin (§. 1107), Trinitronaphtalin (§. 1108), Phtalsäure (§. 1126) und Oxalsäure.

Chlor und Brom bilden Substitutionsproducte.

Chlorschwefel entwickelt beim Erwärmen mit dem Naphtalin Salzsäure und es entsteht Bichlornaphtalin. Cyan ist ohne Einwirkung. Chlor in eine alkoholische Lösung von Naphtalin und Cyanquecksilber geleitet scheidet Calomel ab und verwandelt das Naphtalin in ein gelbes Oel.

§. 1076. Beim Erhitzen des Naphtalins mit chromsaurem Kali, Wasser und Schwefelsäure entsteht zuweilen eine eigenthümliche Säure von der Zusammensetzung $C_{10} H_6 O_8$, die sich zugleich mit Chromalaun in kleinen weissen Körnern absetzt, wenn man die filtrirte Flüssigkeit einige Monate stehen lässt;

sie sind wenig löslich in Wasser, schmelzen über 100° und sublimiren in höherer Temperatur. — Es entsteht bei derselben Operation in einigen Fällen auch eine roth gefärbte, in Alkalien lösliche Substanz.

Chlorsubstitutionsproducte des Naphtalins.

§. 1077. Man kann wie beim Elayl (§. 255) zwei Reihen von Verbindungen unterscheiden. Zur ersten Reihe werden die gezählt, die mehr als 8 Aeq. Wasserstoff + Chlor enthalten; diese werden durch weingeistiges Kali zersetzt. Zur zweiten die, welche 8 Aeq. Wasserstoff + Chlor enthalten; weingeistiges Kali ist ohne Einwirkung auf dieselben.

I.

Naphtalinchlorür = $C_{10} H_8, Cl_2$

Naphtalinbichlorür = $C_{10} H_8, Cl_4$

Chlornaphtalinbichlorür = $C_{10} H_7 Cl, Cl_4$

Bichlornaphtalinbichlorür = $C_{10} H_6 Cl_2, Cl_4$.

II.

Chlornaphtalin = $C_{10} H_7 Cl$

Bichlornaphtalin = $C_{10} H_6 Cl_2$

Trichlornaphtalin = $C_{10} H_5 Cl_3$

Quadrichlornaphtalin = $C_{10} H_4 Cl_4$

Sexchlornaphtalin = $C_{10} H_2 Cl_6$

Perchlornaphtalin = $C_{10} Cl_8$.

Von derselben Verbindung sind häufig verschiedene Modificationen bekannt.

§. 1078. **Naphtalinchlorür** $C_{10} H_8, Cl_2$. Chlor lässt man auf Naphtalin einwirken, so dass letzteres im Ueberschuss bleibt; es entsteht dabei immer Naphtalinbichlorür, welches in der Kälte aus der ätherischen Lösung des Productes herauskrystallisirt, während beim Erhitzen der ätherischen Lösung der Aether und das Naphtalin sich verflüchtigen und reines Naphtalinchlorür zurückbleibt.

Oelige, in Aether leicht, in Weingeist weniger lösliche Flüssigkeit, die bei der Destillation für sich schwierig, mit weingeistigem Kali leicht in Salzsäure und Chlornaphtalin zerlegt wird, mit rauchender Schwefelsäure in der Wärme Salzsäure entwickelt und wahrscheinlich Chlorsulfonaphtalinsäure bildet.

§. 1079. **Naphtalinbichlorür** $C_{10} H_8, Cl_4$. a. Ueberschüssiges Chlor leitet man über Naphtalin; das Product wird mit wenig Aether übergossen einen Tag stehen gelassen, das Ungelöste mit kaltem Aether gewaschen und aus kochendem Aether oder vortheilhafter aus kochendem Steinöl umkrystallisirt.

Farblose, kurze Prismen, ohne Geruch, nicht in Wasser, kaum in Alkohol, mehr in kochendem Aether und leicht in heissem Steinöl löslich; nach dem Schmelzen erstarren sie zuweilen schon bei 150° wieder, zuweilen erst bei 100° — 110°. — Bei der Destillation für sich oder mit weingeistigem Kali wird das Naphtalinbichlorür in Salzsäure und mehrere Modificationen des Bichlornaphtalins zerlegt. Weingeistiges Ammoniak zerlegt es auf gleiche Weise; weingeistiges Schwefelammonium fällt beim Kochen ein schwefelhaltiges Product. — Rauchende Schwefelsäure entwickelt beim Erwärmen Salzsäure und scheint Bichlorsulfonaphtalinsäure zu bilden. — Kochende Salpetersäure führt es in Phtalsäure, Oxalsäure und Perchlorbinitromethylchlorür (§. 190) über.

b. Eine andre Modification des Naphtalinbichlorürs ist in der ätherischen Lösung enthalten, welche von der ersten Modification abgegossen wird; man setzt dieselbe der Kälte aus, löst den krystallinischen aus a und b Naphtalinbichlorür bestehenden Niederschlag in kochendem Alkohol, woraus beim langsamen Erkalten zuerst die Modification a, später auch die Modification b anschiesst; bei Behandlung der letzten Krystallisation mit wenig Aether wird zuerst die Modification b gelöst.

Kleine kugelförmig vereinigte Blättchen, leicht löslich in Alkohol, Aether und Steinöl; nach dem Schmelzen erstarren sie oft bei 10° noch nicht. Bei der Destillation für sich oder mit weingeistigem Kali werden sie in Salzsäure, ein öliges Product und Bichlornaphtalin zerlegt. Weingeistiges Schwefelammonium zersezt sie sogleich unter Bildung eines schwefelhaltigen Körpers.

§. 1080. **Chlornaphtalinbichlorür** $C_{10}H_7Cl, Cl_4$. a. Chlor leitet man über geschmolzenes a Naphtalinbichlorür, oder man behandelt das rohe ölige Naphtalinchlorür mehrere Tage mit Chlor, zuletzt bei gelinder Erwärmung, lässt das Product mit etwas Aether vermischt stehen, wäscht die gebildeten Krystalle mit Aether und löst sie in kochendem Aether; nach einigen Tagen scheiden sich grosse Krystalle von Chlornaphtalinbichlorür zugleich mit kleineren von a Naphtalinbichlorür aus, die man aussucht und jene durch Umkrystallisiren reinigt.

Grosse, farblose Krystalle, nicht in Wasser, wenig in Alkohol, ziemlich in Aether löslich; sie schmelzen bei 105° und die geschmolzene Masse kann bis auf 54° erkalten, ehe sie wieder anfängt zu erstarren. Bei der Destillation für sich oder mit weingeistigem Kali werden sie in Salzsäure und verschiedene Modificationen des Trichlornaphtalins zerlegt. — Kochende Salpetersäure verwandelt sie in Chloroxynaphtylsäure, Chloroxynaphtylchlorür, Phtalsäure und Oxalsäure.

b. Das zugleich mit den beschriebenen Krystallen sich bildende Oel ist ebenfalls Chlornaphtalinbichlorür. — Bei der Destillation für sich oder mit weingeistigem Kali entsteht Trichlornaphtalin.

§. 1081. **Bichlornaphtalinbichlorür** $C_{10}H_6Cl_2, Cl_4$. a. Geschmolzenes c Bichlornaphtalin wird mit Chlor behandelt.

Bei freiwilligem Verdunsten der ätherischen Lösung schiessen kleine, glänzende Krystalle an, die in Alkohol und Aether wenig löslich sind, bei 141° schmelzen und bei der Destillation für sich oder mit weingeistigem Kali Salzsäure und mehrere Modificationen des Quadrichlornaphtalin liefern.

Zwei andre flüssige Modificationen (b und c) des Bichlornaphtalinbichlorür entstehen bei Behandlung des a und b Bichlornaphtalins mit Chlor.

§. 1082. Chlornaphtalin $C_{10}H_7Cl$. Naphtalinchlorür wird mit weingeistigem Kali gekocht, mit Wasser das Chlornaphtalin gefällt und durch Destillation gereinigt. — Farbloses, unzersetzt siedendes Oel, in Aether in allen Verhältnissen löslich. — Chlor verwandelt es in ein eigenthümliches Oel, das mit weingeistigem Kali Trichlornaphtalin liefert; in der Wärme bildet Chlor zugleich Trichlornaphtalin und Quadrichlornaphtalin.

§. 1083. Bichlornaphtalin $C_{10}H_6Cl_2$. a. Man destillirt a Naphtalinbichlorür. Bei der Destillation und durch Kali nicht zersetzt werdendes Oel, mit Chlor ein öliges Product liefernd, das durch Kali in a Quadrichlornaphtalin verwandelt wird.

b. Bei Destillation von a Naphtalinbichlorür gehen feste und ein öliges Product über. — Letzteres, b Bichlornaphtalin, wird durch weingeistiges Kali nicht verändert und giebt mit Chlor ein öliges Bichlornaphtalinbichlorür.

c. Bei Destillation von a Naphtalinbichlorür gehen ausser b Bichlornaphtalin zwei feste Producte über, von welchen das zuerst aus dem öligen Destillat in Blättchen sich ausscheidende f Bichlornaphtalin, das später in Nadeln sich ausscheidende c Bichlornaphtalin ist. Farblose Nadeln, leicht in Aether, weniger in Weingeist löslich; bei 50° schmelzend und unzersetzt destillirend. In der Kälte bildet Chlor Bichlornaphtalinbichlorür, in der Wärme mehrere Modificationen des Quadrichlornaphtalins.

d. Naphtalinbichlorür (a) wird mit weingeistigem Kali gekocht und mit Wasser die Modificationen d und e gefällt; man löst in Weingeist, woraus zuerst die Modification d anschiesst. Lange, farblose, in Aether und Weingeist leicht lösliche Nadeln, die bei 28° — 30° schmelzen und beim Erkalten lange flüssig bleiben. Sie destilliren unzersetzt und geben mit Chlor Trichlornaphtalin.

e. In Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen, die bei 31° schmelzen und unzersetzt destilliren.

f. (Siehe c.) Farblose Blätter, leicht löslich in Alkohol und Aether, bei 101° schmelzend und unzersetzt destillirend.

g. Chlor wird in geschmolzenes Binitronaphtalin geleitet, so dass letzteres im Ueberschuss bleibt; man löst in wenig Aether ein flüssiges Product und dann in einer grösseren Menge Aether das g Bichlornaphtalin, welcher Binitronaphtalin zurücklässt. Weisse Nadeln, von allen Modificationen am wenigsten in Alkohol und Aether löslich, bei 95° schmelzend und bei 100° in schönen Krystallen sublimirend.

§. 1084. Trichlornaphtalin $C_{10}H_5Cl_3$. a. Die bei Einwirkung des Chlors auf Nitronaphtalin oder Binitronaphtalin entstehenden Producte oder das ölige Chlornaphtalinbichlorür (§. 1080 b.) werden durch Destillation oder durch weingeistiges Kali zersetzt. Farblose, weiche Krystalle, leicht in Aether, wenig in Alkohol löslich; sie schmelzen bei 75° und destilliren unverändert. — Kali und Salpetersäure sind ohne Einwirkung, rauchende Schwefelsäure löst sie in der Wärme.

b. Ueber das geschmolzene Bichlornaphtalin d wird Chlor geleitet und das Product aus einer Mischung von Alkohol und Aether umkrystallisirt. Weiche Nadeln, die bei 66° schmelzen, unzersetzt destilliren, leicht in Aether und mehr in Alkohol als die Modification a löslich sind. — Rauchende Schwefelsäure wirkt wie auf a.

c. Krystallisirtes Chlornaphtalinbichlorür (a) wird mit weingeistigem Kali gekocht und mit Wasser die Modificationen a, c und d des Trichlornaphtalins gefällt; wenig Aether löst a, der Rückstand wird in mehr Aether und etwas Weingeist gelöst und die Lösung freiwillig verdunsten gelassen, wobei zuerst d, später c herauskrystallisirt. Lange, elastische Nadeln, die zwischen 78° und 80° schmelzen.

d. (Darstellung vergl. c.) Leicht zerreibliche glänzende Prismen, leicht in Aether, weniger in Alkohol löslich; sie schmelzen zwischen 69° und 70°, und erstarren zu einer weichen durchsichtigen Masse, die nach einer Minute von selbst, bei der leisesten Berührung sogleich undurchsichtig und hart wird. — Rauchende Schwefelsäure löst sie in der Wärme.

e. Krystallisirtes Chlornaphtalinbichlorür wird destillirt; das Product besteht aus den Modificationen a und e, von welchen ersteres in wenig Aether gelöst, letzteres aus mehr Aether und einigen Tropfen Alkohol umkrystallisirt wird. Glänzende Nadeln, leicht in Aether, weniger in Alkohol löslich, bei 88° — 90° schmelzend und zu einer erst durchsichtigen und weichen, später undurchsichtig und hart werdenden Masse erstarrend.

g. Das bei Darstellung des Chlornaphtalinbichlorürs entstehende Oel wird mit rauchender Schwefelsäure gelinde erwärmt, mit Wasser vermischt und der nach einigen Stunden entstehende Niederschlag aus Aether umkrystallisirt, woraus zuerst die Modification g, später a krystallisirt. Kleine Nadeln, die bei 93° schmelzen und beim Erkalten erst eine weiche, später hart werdende Masse bilden; in Aether sind sie weniger, in Alkohol mehr löslich als a.

§. 1085. Quadrichlornaphtalin $C_{10}H_4Cl_4$. a. In geschmolzenes Trichlornaphtalin (a) leitet man Chlor und krystallisirt das Product aus Aether und wenig Weingeist um. Glänzende, weiche Prismen, häufig etwas gelb gefärbt, sehr wenig in Alkohol und auch in Aether viel weniger löslich als a Trichlornaphtalin; sie schmelzen bei 106° und destilliren unverändert.

b. Flüssiges Bichlornaphtalinbichlorür (§. 1081) wird destillirt und das aus dieser und voriger Modification bestehende Product mit Aether behandelt, worin die Modification b. wenig löslich ist.

Glänzende, bei 125° schmelzende und unzersetzt destillirende Prismen.

c. Man destillirt flüssiges Bichlornaphtalinbichlorür oder kocht es mit weingeistigem Kali und krystallisirt das Product aus kochendem Aether oder Steinöl um.

Seidenglänzende, biegsame Nadeln, die bei 170° schmelzen und unzersetzt destilliren; in kaltem Steinöl sind sie kaum, in kochendem leicht löslich.

d. Festes Bichlornaphtalinbichlorür wird so lange mit weingeistigem Kali gekocht, als sich noch Chlorkalium abscheidet und der mit Wasser entstandene Niederschlag aus kochendem Aether oder Steinöl umkrystallisirt.

Kleine Nadeln, in kochendem Alkohol und Aether und kaltem Steinöl wenig, in kochendem Steinöl leicht löslich, bei 125° schmelzend und unzersetzt destillirend.

§. 1086. Sexchlornaphtalin $\mathrm{C}_{10}\,\mathrm{H}_2\,\mathrm{Cl}_6$. Chlor wird bei höherer Temperatur in geschmolzenes Trichlornaphtalin (a) geleitet.

Weiche Prismen, in etwa 20 Thln. Aether, wenig in Alkohol, leicht in Steinöl löslich; nach dem Schmelzen erstarren sie bei 143°, verflüchtigen sich in höherer Temperatur ohne Zersetzung und werden bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure in Perchloroxynaphtylchlorür $\mathrm{C}_{10}\,\mathrm{Cl}_6\,\mathrm{O}_4$ verwandelt.

§. 1087. Perchlornaphtalin $\mathrm{C}_{10}\,\mathrm{Cl}_8$. Zugleich mit der vorigen Verbindung entsteht das Perchlornaphtalin bei anhaltendem Einleiten von Chlor in geschmolzenes Trichlornaphtalin; kochender Aether zieht das Sexchlornaphtalin aus und der Rückstand wird aus heissem Steinöl umkrystallisirt.

Schwach gelblich gefärbte, spröde Nadeln, die ohne Zersetzung flüchtig und in kochendem Aether sehr wenig löslich sind.

Bromsubstitutionsproducte (und Chlor-Bromsubstitutionsproducte) des Naphtalins.

§. 1088. Man kann wie bei den Chlorsubstitutionsproducten zwei Reihen von Verbindungen unterscheiden.

I.

Bromnaphtalinchlorür $= \mathrm{C}_{10}\,\mathrm{H}_7\,\mathrm{Br}, \mathrm{Cl}_2$

Tribromnaphtalinbromür $= \mathrm{C}_{10}\,\mathrm{H}_5\,\mathrm{Br}_3, \mathrm{Br}_2$

Naphtalinbichlorbromür $= \mathrm{C}_{10}\,\mathrm{H}_8, \mathrm{Cl}_3\,\mathrm{Br}$

Bibromnaphtalinbichlorür $= \mathrm{C}_{10}\,\mathrm{H}_6\,\mathrm{Br}_2, \mathrm{Cl}_4$

Bichlornaphtalinbibromür = $C_{10} H_6 Cl_2, Br_4$

Chlorbromnaphtalinbibromür = $C_{10} H_6 Cl Br, Br_4$

Bibromnaphtalinbibromür = $C_{10} H_6 Br_2, Br_4$

Bibromchlornaphtalinbichlorür = $C_{10} H_5 Br_2 Cl, Cl_4$

Tribromnaphtalinbibromür = $C_{10} H_5 Br_3, Br_4$

II.

Bromnaphtalin = $C_{10} H_7 Br$

Bibromnaphtalin = $C_{10} H_6 Br_2$

Tribromnaphtalin = $C_{10} H_5 Br_3$

Brombichlornaphtalin = $C_{10} H_5 Br Cl_2$

Bromtrichlornaphtalin = $C_{10} H_4 Br Cl_3$

Bibrombichlornaphtalin = $C_{10} H_4 Br_2 Cl_2$

Quadribromnaphtalin = $C_{10} H_4 Br_4$

Bibromtrichlornaphtalin = $C_{10} H_3 Br_2 Cl_3$

§. 1089. Bromnaphtalinchlorür $C_{10} H_7 Br, Cl_2$. Chlor wird in rohes Bromnaphtalin geleitet, das Product mit wenig Aether vermischt und der nach einiger Zeit entstandene Niederschlag aus viel kochendem Aether umkrystallisirt. — Kleine, bei etwa 165^0 schmelzende Tafeln, die bei der Destillation Brom und eine Wasserstoffsäure entwickeln.

§. 1090. Tribromnaphtalinbromür $C_{10} H_5 Br_3, Br_2$. Es entsteht zuweilen gleichzeitig mit dem Bibromnaphtalinbibromür; kochender Aether löst nur das Tribromnaphtalinbromür. — Mikroscopische Nadeln, bei der Destillation sich zersetzend.

§. 1091. Naphtalinbichlorbromür $C_{10} H_8, Cl_3 Br$. Naphtalinbichlorür (b) wird mit Brom übergossen 48 Stunden stehen gelassen, mit warmem Alkohol das Product gewaschen und der Rückstand aus kochendem Aether umkrystallisirt. — Prismen, mit weingeistigem Kali oder bei der Destillation sich zersetzend.

§. 1092. Bibromnaphtalinbichlorür $C_{10} H_6 Br_2, Cl_4$. Chlor wird über geschmolzenes Bibromnaphtalin geleitet und das Product mit etwas Aether vermischt, worauf sich die Verbindung als Krystallpulver abscheidet. — In Alkohol und Aether sehr wenig lösliche lange Säulen, die bei etwa 155^0 schmelzen und sich bei der Destillation zersetzen.

§. 1093. Bichlornaphtalinbibromür $C_{10} H_6 Cl_2, Br_4$. Ueberschüssiges Bichlornaphtalin wird in Brom gelöst; es scheiden sich nach einiger Zeit Krystallkrusten aus, die man aus kochendem Aether umkrystallisirt. — Ueber 100^0 schmelzende Prismen, die sich wenig in Aether lösen; bei anhaltendem Schmelzen verlieren sie alles Brom und gehen in Bichlornaphtalin über.

§. 1094. Chlorbromnaphtalinbibromür $C_{10}H_6BrCl, Br_4$. Chlornaphtalin behandelt man mit überschüssigem Brom und krystallisirt das Product aus kochendem Aether um. — Sehr kleine, glänzende Prismen, welche schon bei 100° Brom entwickeln, bei 110° schmelzen und eine ölige, beim Erkalten krystallisirende Masse hinterlassen.

§. 1095. Bibromnaphtalinbibromür $C_{10}H_6Br_2, Br_4$. Brom giesst man auf Naphtalin oder Bibromnaphtalin und wäscht das nach einigen Stunden abgeschiedene krystallinische Pulver mit Aether. — Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in Aether, welcher nur wenig aufnimmt, krystallisirt es in mikroscopischen Tafeln; bei der Destillation entwickelt es Bromwasserstoffsäure und liefert Quadribromnaphtalin.

§. 1096. Bibromchlornaphtalinbichlorür $C_{10}H_5Br_2Cl, Cl_4$. Chlor lässt man auf Bibromnaphtalinbichlorür einwirken. — In Aether sehr wenig lösliche Prismen, bei etwa 150° schmelzend und bei der Destillation sich zersetzend.

§. 1097. Tribromnaphtalinbibromür $C_{10}H_5Br_3, Br_4$. Brom wird mit Bibromnaphtalin erhitzt. — In Aether sehr wenig lösliche Prismen.

§. 1098. Bromnaphtalin $C_{10}H_7Br$. Brom lässt man auf Naphtalin einwirken. — Ohne Zersetzung flüchtiges Oel; von Chlor wird es in Bromnaphtalinchlorür (§. 1089), von Brom in Bibromnaphtalin verwandelt.

§. 1099. Bibromnaphtalin $C_{10}H_6Br_2$. Naphtalin wird mit überschüssigem Brom behandelt und das Product aus Alkohol umkrystallisirt. — In Weingeist und Aether leicht lösliche, lange Nadeln, die bei 59° schmelzen und unzersetzt flüchtig sind.

§. 1100. Tribromnaphtalin $C_{10}H_5Br_3$. Vorige Verbindung wird mit überschüssigem Brom erhitzt. — Platte, bei etwa 60° schmelzende Nadeln.

§. 1101. Brombichlornaphtalin $C_{10}H_5BrCl_2$. Bichlornaphtalin (d) lässt man mit überschüssigem Brom einige Tage stehen, wäscht das Product mit Alkohol und wenig Ammoniak und krystallisirt aus kochendem Alkohol um. — Weiche, feine Nadeln, ziemlich in Alkohol, sehr leicht in Aether löslich, bei 80° schmelzend und unzersetzt destillirend.

§. 1102. Bromtrichlornaphtalin $C_{10}H_4BrCl_3$. a. Trichlornaphtalin (a) setzt man mit Brom übergossen den Sonnenstrahlen aus und krystallisirt das Product aus Aether um. — Weiche, ohne Zersetzung flüchtige Prismen.

b. Chlor wird über erhitztes Bibromnaphtalin geleitet, das ölige Product mit etwas Aether vermischt und die von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossene ätherische Lösung mit weingeistigem Kali gekocht; es bildet sich Bromtrichlornaphtalin, das aus Aether umkrystallisirt wird. — Weiche Prismen, kaum in Alkohol, leicht in Aether löslich und nach dem Schmelzen bei 110° wieder erstarrend.

c. Bibromnaphtalinbichlorür wird der trocknen Destillation unterworfen und das Destillat mit Aether behandelt, welcher Trichlornaphtalin löst und Bromtrichlornaphtalin ungelöst lässt; man krystallisirt dieses aus heissem Aether um. — In Aether und kochendem Alkohol sehr wenig lösliche Säulen.

§. 1103. Bibrombichlornaphtalin $C_{10}H_4Br_2Cl_2$. a. Brom lässt man auf Bichlornaphtalin (f) einwirken und krystallisirt das Product aus heissem Aether um. — Kleine glänzende Prismen, in Alkohol und Aether wenig löslich und bei etwa 170° schmelzend.

b. Bibromnaphtalin wird mit Chlor behandelt. Kleine Prismen, wenig in Aether und Alkohol löslich und bei 166° schmelzend.

§. 1104. Quadribromnaphtalin $C_{10}H_4Br_4$. Bibromnaphtalinbibromür wird destillirt, das Destillat mit etwas Aether gewaschen und in einem zugeschmolzenen Rohr mit Aether auf 100° erhitzt; es krystallisiren beim Erkalten kleine Säulen und feine Nadeln, welche beide Quadribromnaphtalin sind. — In Aether sind die Säulen und Nadeln wenig löslich.

§. 1105. Bibromtrichlornaphtalin $C_{10}H_3Br_2Cl_3$. a. Bibromchlornaphtalinbichlorür wird mit weingeistigem Kali gekocht und das erhaltene Pulver aus kochendem Aether oder Steinöl umkrystallisirt. — Prismen, die nach dem Schmelzen bei 165° wieder erstarren und unzersetzt flüchtig sind.

b. Mit Brom übergossenes Naphtalinbichlorür wird dem Sonnenlichte ausgesetzt. — Weisses, in Aether fast unlösliches und schmelzbares Pulver.

Nitroverbindungen des Naphtalins.

§. 1106. Nitronaphtalin $C_{10}H_7(NO_4)$. Man lässt 1 Thl. Naphtalin mit 5 — 6 Thl. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. unter häufigem Umrühren mehrere Tage stehen, oder kocht Naphtalin etwa 10 Minuten mit der Salpetersäure; das gebildete Nitronaphtalin wird mit Wasser gewaschen und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt.

Schwefelgelbe Nadeln, nicht in Wasser, leicht in heissem Alkohol, Aether, Steinöl und Chlorschwefel löslich; sie schmelzen bei 43° und beim Erstarren steigt die Temperatur auf 54°, sublimiren beim vorsichtigen Erhitzen und verbrennen beim raschen Erhitzen.

Von Schwefelammonium und essigsaurem Eisenoxydul wird das Nitronaphtalin in Naphtylamin verwandelt; schwefligsaures Ammoniak führt es in Thionaphtamsäure und Naphtionsäure über.

Weingeistiges Kali lässt es in Siedhitze unverändert.

Mit Kalk- oder Barythydrat destillirt gehen Ammoniak, Naphtalin, eine ölige und eine in Nadeln sublimirende Substanz (Naphtase) über; letztere ist gelb, nicht in Wasser und Alkohol, kaum in Aether und mit violetter Farbe in Schwefelsäure löslich.

Chlor bildet in höherer Temperatur mit dem Nitronaphtalin Tri-

chlor- oder Quadrichlornaphtalin; mit Brom scheint Bibromnaphtalin zu entstehen.

Beim Kochen mit Schwefel entweicht schweflige Säure.

Mit rauchender Schwefelsäure entsteht Nitrosulfonaphtalinsäure.

§. 1107. Binitronaphtalin $C_{10} H_6 (NO_4)_2$. In kochende Salpetersäure wirft man allmälig so viel Naphtalin, als von der Säure gelöst wird; beim Erkalten scheiden sich gelbliche Nadeln des Binitronaphtalins ab, welche mit Wasser und Alkohol gewaschen werden. — Sie sind sehr wenig in Alkohol und Aether löslich, schmelzen bei 185° und können in geringer Menge unverändert verflüchtigt werden, zersetzen sich aber bei raschem Erhitzen. —

Weingeistiges Kali löst das Binitronaphtalin beim Kochen mit brauner Farbe und Ammoniak und Säuren bringen in der Lösung einen braunen Niederschlag hervor. Beim Erhitzen mit Kalkhydrat treten Ammoniak, Naphtalin und ein braunes Oel auf.

Chlor führt das Binitronaphtalin in der Wärme in Bichlor- und Trichlornaphtalin über.

Schwefelammonium und essigsaures Eisenoxydul verwandeln es in Azonaphtylamin.

Binitrobromnaphtalin $C_{10} H_5 Br (NO_4)_2$. — Bibromnaphtalin wird so lange mit Salpetersäure gekocht, bis es gelöst ist und die Lösung mit Wasser vermischt; es fällt eine ölige, bald erstarrende Substanz, die aus Alkohol und Aether umkrystallisirt wird. (In der sauren Flüssigkeit sind Oxalsäure und wahrscheinlich Bromphtalsäure, welche beim Verdunsten zurückbleiben.)

Das Binitrobromnaphtalin ist gelb, nicht in Wasser, wenig in Alkohol, leicht in Aether löslich und verbrennt bei raschem Erhitzen.

§. 1108. Trinitronaphtalin $C_{10} H_5 (NO_4)_3$. a. Naphtalin wird 2 Tage mit concentrirter Salpetersäure gekocht; es entsteht ein Gemenge von Binitronaphtalin und Trinitronaphtalin (Modificationen a und b.) Unregelmässige Tafeln, bei 210° schmelzend, bei vorsichtigem Erhitzen sich verflüchtigend, bei raschem verpuffend. In kochendem Alkohol sind sie wenig löslich; mit Aether im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt entstehen Nadeln. — Weingeistiges Kali löst sie mit rother Farbe unter Ammoniakentwickelung und Säuren fällen aus der Lösung braune Flocken.

b. Entsteht zugleich mit a. Kleine, in kochendem Alkohol und Aether sehr wenig lösliche gelbliche Säulen, die bei etwa 215° schmelzen.

c. Gelbliches, krystallinisches Pulver, wenig in kochendem Alkohol, kaum in kochendem Aether löslich; es schmilzt etwas über 100°, kann bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt werden, verpufft aber bei raschem Erhitzen.

Die kaustischen (und kohlensauren) Alkalien lösen diese Modification mit rother Farbe, verwandeln sich in kohlensaure Salze und entwickeln Ammoniak; die Lösung färbt sich allmälig dunkler und Salzsäure fällt aus derselben braune Flocken.

Sulfonaphtalinsäure $C_{10}H_8S_2O_6 + 2$ aq. $\left[\begin{matrix}C_{10}H_7S_2O_4 \\ H\end{matrix}\Big\} O_2\right]$.

§. 1109. In auf 90° erwärmte concentrirte Schwefelsäure löst man bis zur Sättigung Naphtalin, löst die nach einiger Zeit erstarrte Masse in Wasser, sättigt mit kohlensaurem Baryt, concentrirt das Filtrat durch Eindampfen und fällt mit Weingeist difulsonaphtalinsauren Baryt Das Filtrat liefert bei weiterem Verdunsten Krystalle des sulfonaphtalinsauren Baryts, die mit der gerade hinreichenden Menge Schwefelsäure zersetzt werden.

Die Sulfonaphtalinsäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Terpentinöl und den fetten Oelen, aber wenig in Aether; beim Verdunsten ihrer Lösung bleibt sie als undeutlich krystallinische, zerfliessliche Masse, welche zwischen 85° und 90° schmilzt, bei 120° schwarz wird und in höherer Temperatur sich aufbläht und verkohlt.

Die Salze der Sulfonaphtalinsäure sind in Wasser und meistens auch in Alkohol löslich und entwickeln beim Erhitzen Naphtalin und schweflige Säure.

Sulfonaphtalinsaures Ammoniak. Feine, an der Luft unveränderliche Nadeln.

Sulfonaphtalinsaures Kali $C_{10}H_7KS_2O_6 +$ aq. Kleine glänzende Blättchen, die sich in Wasser schwer lösen.

Sulfonaphtalinsaures Natron gleicht dem Kalisalze.

Sulfonaphtalinsaurer Baryt $C_{10}H_7BaS_2O_6 + 2$ aq. Kleine, krystallinische Warzen, wenig löslich in Wasser.

Das Strontian-, Kalk-, Magnesia-, Zink-, Nickel-, Mangan-, Eisen- und Kupfersalz sind krystallisirbar.

Sulfonaphtalinsaures Bleioxyd $C_{10}H_7PbS_2O_6$. Unregelmässige Krystalle, die sich beim Erhitzen stark aufblähen. Beim Kochen mit Bleioxyd entstehen basische Salze $C_{10}H_7PbS_2O_6$, PbO und $C_{10}H_7PbS_2O_6 + 3$PbO.

Sulfonaphtalinsaures Silberoxyd $C_{10}H_7AgS_2O_6$. Lösliche Blättchen.

Beim starken Erhitzen von 1 Thl. Naphtalin mit 2 Thl. Schwefelsäure, aber nicht bis zur Entwickelung von schwefliger Säure, entsteht eine mit der Sulfonaphtalinsäure isomerische Säure, deren Barytsalz beim Sättigen mit kohlensaurem Baryt sich zugleich mit dem schwefelsauren Baryt abscheidet und diesem mit kochendem Wasser entzogen wird; es setzt sich beim Verdunsten dieser Lösung in kleinen harten Krystallen ab, die auf dem Platinblech erhitzt ohne Flamme wie Zunder verbrennen.

Das Kalisalz krystallisirt in Blättchen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. — Das Bleisalz gleicht dem Barytsalz, zerlegt man dasselbe mit Schwefelwasserstoff, so erhält man die Säure in Blättchen, welche sich nicht an der Luft verändern, aber an der Sonne braun werden.

§. 1110. **Chlorsulfonaphtalinsäure** $C_{10}H_7ClS_2O_6$. Chlornaphtalin wird mit 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure ¼ Stunde auf 140° erhitzt. — Weisse, butterartige, kaum krystallinische Masse, leicht löslich in Wasser und Alkohol, beim Erhitzen zu einer braunen Flüssigkeit schmelzend und sich zersetzend.

Das Ammoniaksalz ist leicht löslich und krystallinisch.

Das Kalisalz ist wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Das Barytsalz $C_{10}H_6BaClS_2O_6$ besteht aus mikroscopischen, schwer löslichen Nadeln.

Das Kupfersalz ist sehr löslich.

Das Blei- und Silbersalz sind Niederschläge.

Bichlorsulfonaphtalinsäure $C_{10}H_6Cl_2S_2O_6$. Sie bildet sich wie die vorige Säure, der sie sehr ähnlich ist.

Das Ammoniaksalz ist leicht löslich.

Das Kalisalz krystallisirt in kleinen, schwer löslichen Nadeln.

Das Barytsalz $C_{10}H_5BaCl_2S_2O_6$ krystallisirt ebenfalls in kleinen, schwer löslichen Nadeln.

Das Silbersalz $C_{10}H_5AgCl_2S_2O_6$ besteht aus farblosen, schwer löslichen Blättchen.

Trichlorsulfonaphtalinsäure $C_{10}H_5Cl_3S_2O_6$. Trichlornaphtalin wird in warmer, rauchender Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Kali neutralisirt und die gelatinöse Masse durch Erwärmen gelöst und filtrirt; das beim Erkalten in langen, feinen Nadeln sich abscheidende Kalisalz wird nach dem Auswaschen wieder in heissem Wasser gelöst, mit essigsaurem Bleioxyd das Bleisalz gefällt und dieses mit Schwefelsäure zersetzt; aus dem heissen Filtrat setzt sich die Trichlorsulfonaphtalinsäure in mikroscopischen Nadeln ab, welche aus kochendem Weingeist umkrystallisirt werden.

Die Trichlorsulfonaphtalinsäure ist eine starke Säure.

Das Ammoniaksalz ist leicht löslich. Es bringt in Chlorbarium Chlorcalcium und schwefelsaurer Magnesia gelatinöse Niederschläge hervor.

Das Kalisalz besteht aus in Alkohol und kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht löslichen Krystallen.

Das Barytsalz $C_{10}H_4BaCl_3S_2O_6$ schiesst aus der heissen Lösung in mikroscopischen Nadeln an; es löst sich erst in 300—400 Thl. kochendem Wasser.

Das Kupferammoniaksalz $C_{10}H_4CuCl_3S_2O_6, 2NH_3 + 4$ aq. scheidet sich beim Erkalten aus heisser Lösung in hellblauen Fäden ab.

Quadrichlorsulfonaphtalinsäure $C_{10}H_4Cl_4S_2O_6$. Das Kalisalz der Säure wird wie das der Trichlorsulfonaphtalinsäure dargestellt. Es setzt sich aus heisser wässriger Lösung beim Erkalten in krystallinischen Flocken, aus heisser weingeistiger Lösung in mikroscopischen Warzen ab; die Zusammensetzung ist $C_{10}H_3KCl_4S_2O_6$.

§. 1111. Bromsulfonaphtalinsäure $C_{10}H_7BrS_2O_6$. Bromnaphtalin wird in rauchender Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Kali neutralisirt und heiss filtrirt; der beim Erkalten sich ausscheidende Krystallbrei von bromsulfonaphtalinsaurem Kali wird aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Das Kalisalz, $C_{10}H_6KBrS_2O_6$, ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser und Weingeist ziemlich löslich; kochende Salpetersäure scheint es in nitrobromsulfonaphtalinsaures Kali überzuführen. — Wird die Lösung in heissem Wasser mit einer gleichfalls heissen Chlorbariumlösung vermischt, so fällt das Barytsalz krystallinisch, $C_{10}H_6BaBrS_2O_6$. — Die Lösung des Kalisalzes bringt in Kalk- und Bleisalzen weisse Niederschläge hervor, fällt aber nicht Magnesia-, Mangan-, Kobalt-, Nickel-, Zink- und Silberlösungen.

Bibromsulfonaphtalinsäure $C_{10}H_6Br_2S_2O_6$. Das Kalisalz, $C_{10}H_5KBr_2S_2O_6$, wird wie das der Bromsulfonaphtalinsäure dargestellt. Die Lösung desselben giebt mit einer heissen Chlorbariumlösung vermischt das Ba-

rytsalz, $C_{10}H_5BaBr_2S_2O_6$, das sich beim Erkalten in Flocken, die aus mikroscopischen Nadeln bestehen, absetzt.

§. 1112. Nitrosulfonaphtalinsäure $C_{10}H_7(NO_4)S_2O_6$. Nitronaphtalin wird in erwärmter rauchender Schwefelsäure gelöst oder Sulfonaphtalinsäure mit Salpetersäure behandelt; durch Behandeln der verdünnten Lösung mit kohlensaurem Baryt erhält man den nitrosulfonaphtalinsauren Baryt, aus welchem mit Schwefelsäure die Sulfonaphtalinsäure abgeschieden wird. — Mikroscopische Blättchen. Schwefelammonium scheint sie in Naphtionsäure überzuführen.

Die Salze verbrennen beim Erhitzen im verschlossenen Gefäss.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in Nadeln.

Das Kalisalz schiesst in unregelmässigen Krystallen an.

Das Kalksalz $C_{10}H_6Ca(NO_4)S_2O_6$ ist in Wasser und Alkohol ziemlich löslich.

Binitrosulfonaphtalinsäure $C_{10}H_6(NO_4)_2S_2O_6$. Sulfonaphtalinsäure wird anhaltend mit Salpetersäure gekocht. — Das Ammoniaksalz $C_{10}H_5(NH_4)(NO_4)_2S_2O_6$ bildet gelbe Nadeln, die von Schwefelammonium in eine eigenthümliche Säure (Nitronaphtionsäure) verwandelt werden.

§. 1113. Disulfonaphtalinsäure $C_{10}H_8S_4O_{12}$. Sie entsteht zugleich mit der Sulfonaphtalinsäure (§. 1109). — Die aus dem Barytsalz mit Schwefelsäure abgeschiedene Säure trocknet im Vacuum zu einer blättrigen, braun gefärbten Masse ein, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht und sich auch in Alkohol löst.

Die Disulfonaphtalinsäure ist zweibasisch; die Salze gleichen sehr den sulfonaphtalinsauren Salzen, sind aber meistens weniger löslich in Alkohol.

Das Ammoniaksalz bleibt bei freiwilliger Verdunstung der Lösung als körnige Masse.

Das Kalisalz ist körnig und wenig löslich in Alkohol.

Das Natronsalz krystallisirt schwierig.

Das Barytsalz $C_{10}H_6Ba_2S_4O_{12}$ ist wenig in Wasser und kaum in Alkohol löslich; beim Verdunsten der wässrigen Lösung bleibt es als unkrystallinische Masse.

Das Bleisalz $C_{10}H_6Pb_2S_4O_{12} + 4$ aq. ist leicht löslich in Wasser, aber fast unlöslich in Weingeist.

§. 1114. Sulfonaphtalin $C_{20}H_{14}S_2O_4$. Schwefelsäureanhydrid wird mit überschüssigem geschmolzenem Naphtalin zusammengebracht, das Product mit Wasser vermischt und gekocht, wobei das überschüssige Naphtalin sich verflüchtigt, während das Sulfonaphtalin ungelöst bleibt; man krystallisirt es aus wässrigem Alkohol um. — Geruchlose Warzen, die bei 70° schmelzen, beim Erkalten zu einer durchscheinenden Masse erstarren und sich in hoher Temperatur zersetzen; sie sind nicht in Wasser und sehr schwer in kochendem Alkohol und Aether löslich.

Kalilauge oder weingeistiges Kali sind selbst bei 180° ohne Einwirkung.

Königswasser löst das Sulfonaphtalin beim Kochen ohne Schwefelsäure zu bilden.

Thionaphtamsäure $C_{10}H_9NS_2O_6$

$\left(\begin{matrix}NH(C_{10}H_7)(S_2O_4) \\ H\end{matrix}\right\} O_2$ = Sulfonaphtylsäure (?), entspr. der Sulfanilsäure §. 779.)

§. 1115. Sie entsteht durch Einwirkung des schwefligsauren Ammoniaks auf Nitronaphtalin.

Man erhitzt 200 Grm. Nitronaphtalin mit 1000 Grm. Weingeist und ebensoviel einer Lösung von schwefligsaurem Ammoniak, deren spec. Gew. 1,24 ist, so lange, bis eine Probe nicht mehr durch Wasser getrübt wird, und erhält während der ganzen Operation durch Hinzufügen von kohlensaurem Ammoniak die Flüssigkeit alkalisch; beim Erkalten scheidet sich am Boden eine Schicht ab, aus einer wässrigen Lösung des schwefligsauren Ammoniaks bestehend, und eine obere weingeistige Schicht, welche die Zersetzungsproducte enthält. Die letztere wird abgegossen, zum Syrup verdunstet und an einem kalten Ort stehen gelassen; es setzen sich gelbe Krystalle des thionaphtamsauren Ammoniaks ab, die aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak umkrystallisirt werden, während in der Mutterlauge naphthionsaures Ammoniak bleibt.

Die Thionaphtamsäure lässt sich nicht isolirt erhalten; beim Versuch, sie aus ihren Salzen mit einer andern Säure abzuscheiden, zerlegt sie sich in Schwefelsäure und Naphtylamin.

Die Salze sind röthlich gefärbt und verändern sich rasch an der Luft, namentlich bei Einwirkung des Lichts, der Wärme und bei Gegenwart von Säuren; Alkalien machen sie beständiger. Mit Kalk destillirt liefern sie Naphtylamin und beim Kochen mit Säuren bildet sich ein Salz dieser Basis.

Thionaphtamsaures Ammoniak. Kleine, röthliche Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Thionaphtamsaures Kali $C_{10}H_8KNS_2O_6$. Das Ammoniaksalz wird mit einer Lösung von kohlensaurem Kali gekocht; beim Erkalten krystallisirt das Salz in grossen Blättern, die in Wasser leicht, in kohlensauren und kaustischen Alkalien und in Weingeist wenig löslich sind.

Thionaphtamsaures Natron. Röthliche Blättchen, wenig löslich in kohlensaurem Natron und kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser.

Thionaphtamsaurer Baryt $C_{10}H_8BaNS_2O_6 + 3$ aq. Röthliche Blättchen, welche sich beim Erkalten der heiss vermischten Lösungen des Kalisalzes und Chlorbariums abscheiden.

Thionaphtamsaurer Kalk und Magnesia sind leicht löslich.

Thionaphtamsaures Bleioxyd. Zu der kochenden Lösung des Kalisalzes fügt man salpetersaures Bleioxyd in unzureichender Menge. Beim Erkalten scheiden sich krystallinische Körner des Bleisalzes ab, die in Wasser wenig, in Alkohol nicht löslich sind. — Bei Anwendung von überschüssigem salpetersaurem Bleioxyd geht dieses mit in den Niederschlag; ebenfalls wird ein Doppelsalz von thionaphtamsaurem und essigsaurem Bleioxyd in Blättchen erhalten, wenn überschüssiger Bleizucker zum Kalisalz gefügt wird.

§. 1116. Naphtionsäure $C_{10}H_9NS_2O_6$. Sie entsteht zugleich mit der Thionaphtamsäure bei Einwirkung des schwefligsauren Ammoniaks auf Nitronaphtalin; ferner beim Erwärmen von Carbonaphtylamid (§. 1119) mit concentrirter Schwefelsäure und wahrscheinlich bei Behandlung der Nitrosulfonaphtalinsäure (§. 1112) mit Schwefelammonium.

Die Mutterlauge, aus welcher das thionaphtamsaure Ammoniak krystallisirt ist, wird mit überschüssiger Salzsäure vermischt, der Niederschlag mit Wasser und Alkohol gewaschen und der Rückstand — unreine Naphtionsäure — in das Kalk- oder Natronsalz verwandelt, welche man durch Krystallisation reinigt und daraus mit Salzsäure die reine Naphtionsäure abscheidet.

Kleine, seidenglänzende, geruchlose Nadeln, in 2000 Thl. kaltem Wasser, leichter in kochendem Wasser und kaum in Alkohol löslich; auf Platinblech erhitzt, verbrennen sie unter Entwickelung von schwefliger Säure und eines nach Bittermandelöl riechenden Dampfes.

Concentrirte Salzsäure wirkt selbst in Siedhitze nicht auf die Naphtionsäure ein. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie gelöst, aber erst bei etwa 220° tritt Zersetzung und Entwickelung von schwefliger Säure ein.

Concentrirte Kalilauge lässt sie beim Kochen unverändert.

Chlor, chromsaures Kali, Schwefelsäure und Salpetersäure färben die Lösung eines naphtionsauren Salzes braun und scheiden ein braunes Harz ab.

Die Naphtionsäure reagirt sauer, sättigt die Alkalien vollständig und treibt schon in der Kälte die Essigsäure aus ihren Salzen aus. — Alle naphtionsauren Salze sind löslich und krystallisirbar, verändern sich nicht im festen Zustande, aber ihre Lösungen, die frisch bereitet opalisiren und, in gewissen Richtungen gesehen, roth und violett durchscheinen, färben sich am Lichte roth. Die Mineralsäuren fällen aus ihnen die Naphtionsäure als weisses Krystallpulver.

Naphtionsaures Ammoniak ist leicht löslich und krystallisirt schwierig.

Naphtionsaures Kali $C_{10}H_8KNS_2O_6$. Schwach gefärbte kleine Blättchen, die in Wasser und Alkohol leicht, in kalihaltigen Flüssigkeiten schwer löslich sind.

Naphtionsaures Natron $C_{10}H_8NaNS_2O_6 + 8$ aq. Grosse Säulen, leicht in Wasser und Alkohol, wenig in alkalischen Flüssigkeiten, nicht in Aether löslich.

Naphtionsaurer Baryt. Aus heisser, concentrirter Lösung in kleinen Blättchen, aus verdünnteren Lösungen beim Erkalten in grossen Blättern anschiessend.

Naphtionsaurer Kalk $C_{10}H_8CaNS_2O_6 + 8$ aq. Weisse, fettig aussehende Blätter, sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich.

Naphtionsaure Magnesia $C_{10}H_8MgNS_2O_6 + 8$ aq. und $+ 10$ aq. Aus heisser, concentrirter Lösung in langen Säulen (mit 8 aq.), beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in grossen Krystallen (mit 10 aq.) anschiessend.

Naphtionsaures Zinkoxyd. Röthliche Blättchen, in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich.

Naphtionsaures Bleioxyd $C_{10}H_8PbNS_2O_6 + 2$ aq. Kleine röthliche Nadeln, wenig in Wasser, nicht in Alkohol löslich; bei anhaltendem Kochen mit Wasser zersetzen sie sich.

Naphtionsaures Silberoxyd $C_{10}H_8AgNS_2O_6 + 2$ aq. Weisser, käsiger Niederschlag, der zuweilen nach einiger Zeit körnig krystallinisch wird; in heissem Ammoniak löst er sich und beim Erkalten scheiden sich schmutzig weisse Krystalle ab: $C_{10}H_8AgNS_2O_6, 2NH_3 + 2$ aq.

Naphtionsaures Kupferoxyd hat nicht erhalten werden können.

Naphtylamin $C_{10}H_9N$.

§. 1117. Nitronaphtalin wird mit weingeistigem Schwefelammonium erwärmt, die schmutzig grüne Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefel filtrirt und so viel Weingeist abdestillirt, dass der Rückstand sich in zwei Schichten theilt, von welchem die untere aus unreinem Naphtylamin, die obere aus einer Lösung desselben in schwachem Weingeist besteht; man sättigt mit Schwefelsäure, reinigt das schwefelsaure Naphtylamin durch Umkrystallisiren und fällt aus seiner Lösung mit Ammoniak die Base. — Nitronaphtalin wird in einer Retorte mit Eisenfeile gemengt und mit Essigsäure übergossen; ist die von selbst eintretende Reaction vorüber, so destillirt man in gelinder Wärme einen Theil der Essigsäure ab, übersättigt den Rückstand mit concentrirter Natronlauge und erhitzt so lange noch Naphtylamin übergeht. — Ein thionaphtamsaures Salz wird mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt und das beim Erkalten sich ausscheidende schwefelsaure Naphtylamin mit Kalk destillirt.

Das Naphtylamin krystallisirt in feinen, seidenglänzenden, an der Luft sich violet färbenden Nadeln, die stark und unangenehm riechen, bei 50° schmelzen und bei etwa 300° unzersetzt destilliren; schon beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen sublimirt ein Theil. Es ist kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Chlor verwandelt es in der Wärme in eine harzige Substanz.

Chlorcyan verhält sich gegen das Naphtylamin wie gegen Anilin (§. 734).

Schwefelkohlenstoff verwandelt es in Sulfocarbonaphtylamid.

Bromäthyl führt es bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Tagen, beim Siedepunkt des Bromäthyls in einigen Stunden in Aethylnaphtylamin über.

Das Naphtylamin reagirt nicht auf geröthetes Lackmuspapier; es löst sich in Säuren und bildet weisse, in der Regel gut krystallisirende Salze.

Wird die Lösung eines Salzes mit Eisenchlorid, Goldchlorid, salpetersaurem Silberoxyd oder anderen oxydirenden Substanzen vermischt, so entsteht ein schön blauer, pulveriger Niederschlag (Naphtameïn), der in Wasser und den Alkalien nicht, in Alkohol wenig, in Aether leicht und in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich ist.

Salzsaures Naphtylamin $C_{10}H_9N, HCl$. Feine, asbestähnliche Nadeln, leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich; in feuchtem Zustande röthen sie sich an der Luft, beim Erwärmen sublimirt ein Theil in schneeweissen Flocken, während eine geringe Menge sich zersetzt. — Mit Platinchlorid entsteht ein gelber Niederschlag, der aus heissem Wasser beim Erkalten krystallisirt und in Alkohol und Aether wenig löslich ist. — Eine weingeistige Naphtylaminlösung bringt in Sublimat einen Niederschlag hervor, der sich aus heissem Alkohol krystallinisch abscheidet.

Salpetersaures Naphtylamin $C_{10}H_9N, NHO_6$. Kleine, glänzende Blättchen.

Schwefelsaures Naphtylamin $2(C_{10}H_9N), S_2H_2O_8$. Das Naphtylamin löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer klaren Flüssigkeit, aus der sich auf Zusatz von Wasser sogleich Krystalle abscheiden.

Phosphorsaures Naphtylamin. Gewöhnliche Phosphorsäure scheidet aus einer weingeistigen Lösung des Naphtylamins feine Nadeln ab; die Lösung der frisch geglühten Phosphorsäure bringt einen weissen pulverigen Niederschlag hervor.

Oxalsaures Naphtylamin. Neutrales $2(C_{10}H_9N), C_2H_2O_8$. Silberglänzende, sternförmig vereinigte Blättchen, die bei trockner Destillation Carbonaphtylamid und andere Producte liefern. Saures $C_{10}H_9N, C_2H_2O_8$. Weisse in Alkohol und Wasser lösliche Warzen.

Nitronaphtylamin, $C_{10}H_8(NO_4)N$, scheint sich bei erster Einwirkung des Schwefelammoniums auf Binitronaphtylamin zu bilden.

§. 1118. Aethylnaphtylamin $C_{12}H_{13}N \left(N\begin{cases}C_{10}H_7\\C_2H_5\\H\end{cases}\right)$. — Uebergiesst man Naphtylamin mit Bromäthyl und lässt einige Tage stehen oder erhitzt mehrere Stunden, so scheiden sich röthliche, spherisch vereinigte Nadeln von bromwasserstoffsaurem Aethylnaphtylamin, $C_{12}H_{13}N, HBr$, ab, aus deren Lösung Kali das Aethylnaphtylamin als weissen flockigen Niederschlag fällt. — Versucht man aus der Base Salze darzustellen, so erhält man häufig nur Naphtylaminsalze.

§. 1119. Carbonaphtylamid $C_{21}H_{16}N_2O_2 \left[N_2\begin{cases}CO_2\\(C_{10}H_7)_2\\H_2\end{cases}\right]$. Oxalsaures Naphtylamin entwickelt beim Erhitzen Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure; es bleibt ein gelblicher Rückstand, der nach dem Auskochen mit Weingeist reines Carbonaphtylamid ist. — Weingeistiges Kali bildet dieselbe Verbindung aus Sulfocarbonaphtylamid.

Leichte Masse, aus kochendem Alkohol als weisses, aus mikroscopischen Nadeln bestehendes Pulver sich abscheidend. In hoher Temperatur verflüchtigt sich das Carbonaphtylamid unter theilweiser Zersetzung, in Wasser ist es nicht, in kochendem Weingeist sehr wenig löslich und von verdünnten Säuren und Alkalien wird es nicht zersetzt.

§. 1120. Sulfocarbonaphtylamid $C_{21}H_{16}N_2S_2 \left[N_2\begin{cases}CS_2\\(C_{10}H_7)_2\\H_2\end{cases}\right]$. Aus einer Lösung des Naphtylamins und Schwefelkohlenstoffs in absolutem Weingeist scheidet sich diese Verbindung in weissen Nadeln ab, während zugleich Naphtylamin-Sulfhydrat entsteht. — Das Sulfocarbonaphtylamid ist unlöslich in Wasser, Weingeist und Schwefelkohlenstoff und geht beim Kochen mit weingeistigem Kali in Carbonaphtylamid über.

Seminaphtalidam, Azonaphtylamin $C_{10}H_{10}N_2$.

§. 1121. Binitronaphtylamin wird mit weingeistigem Schwefelammonium gekocht, vom ausgeschiedenen Schwefel filtrirt, Wasser zum Filtrat gefügt, dasselbe zum Kochen erhitzt und heiss filtrirt; beim Erkalten scheiden sich roth gefärbte Nadeln ab, die durch abwechselndes Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol von der rothfärbenden, aus feinen Nadeln bestehenden Substanz befreit und weiss erhalten werden.

Lange, glänzende Nadeln, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich; die Lösung ist braungelb und trübt sich bald an der

Luft. Die Krystalle schmelzen bei 160° und sieden über 200° unter theilweiser Zersetzung. Von concentrirter Schwefelsäure werden sie mit violetter Farbe gelöst, Wasser verwandelt die Lösung in einen röthlichen Krystallbrei. Aus der weingeistigen Lösung fällen Säuren die Salze des Azonaphtylamins.

Salzsaures Azonaphtylamin $C_{10}H_{10}N_2, 2HCl$. Glänzende Blättchen, die nicht unzersetzt sublimiren und deren Lösung sich an der Luft färbt. Mit Platinchlorid entsteht eine braungelbe, pulverige, mit Sublimat eine in grossen Blättern krystallisirende Verbindung.

Schwefelsaures Azonaphtylamin $C_{10}H_{10}N_2, S_2H_2O_8$. Farblose, in Wasser und Alkohol wenig lösliche Blättchen.

Phosphorsaures Azonaphtylamin. Glänzende, in Wasser und Alkohol wenig lösliche Blättchen.

Oxalsaures Azonaphtylamin. Glänzende Blättchen, die in Wasser, Alkohol und Aether sehr wenig löslich sind.

Weinsaures Azonaphtylamin. Feine, weisse, concentrisch vereinigte Nadeln, welche sich ziemlich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether lösen.

Chloroxynaphtylsäure *) $C_{10}H_5ClO_6$.

§. 1122. Chlornaphtalinbichlorür (§. 1080) wird mit Salpetersäure gekocht, Aether auf das ölige Product gegossen und das sich abscheidende Chloroxynaphtylchlorür mit weingeistigem Kali gekocht; man verdünnt mit Wasser und scheidet mit einer Säure die Chloroxynaphtylsäure ab. — Gelbe Krystalle, nicht in Wasser, schwierig in kochendem Alkohol und Aether löslich, bei etwa 200° schmelzend und beim Erkalten sich mit Nadeln umgebend, in höherer Temperatur unzersetzt destillirend. — Concentrirte Schwefelsäure löst die Chloroxynaphtylsäure, Wasser fällt sie wieder aus der Lösung. — Ein in die weingeistige Lösung der Säure getauchtes Papier wird durch Ammoniakdampf sogleich roth gefärbt.

Die Salze sind gelb oder roth gefärbt und meistens unlöslich in Wasser.

Chloroxynaphtylsaures Ammoniak $C_{10}H_4(NH_4)ClO_6$. Seidenglänzende Nadeln.

Chloroxynaphtylsaures Kali $C_{10}H_4KClO_6$. Carmoisinrothe, concentrisch vereinigte Nadeln.

Chloroxynaphtylsaurer Baryt $C_{10}H_4BaClO_6$. Goldglänzende Nadeln.

Das Strontian- und Kalksalz krystallisiren in orangefarbenen Nadeln.

Das Thonerdesalz ist ein orangefarbener, die Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze braune, das Kobaltsalz ein carmoisinrother, das Cadmiumsalz ein zinnoberrother, das Kupfersalz ein carmoisinrother, das Bleisalz

*) Die Oxynaphtylsäure $C_{10}H_6O_6$ ist noch nicht aus dem Naphtalin dargestellt, vielleicht ist das Alizarin (§. 1136) diese Verbindung.

ein orangerother, gelatinöser, und das Silbersalz kalt bereitet ein bluthrother, gelatinöser, heiss bereitet ein carminrother, krystallinischer Niederschlag.

§. 1123. Chloroxynaphtylchlorür $C_{10}H_4Cl_2O_4$. — Krystallisirtes Chlornaphtalinbichlorür kocht man so lange mit Salpetersäure, bis es beim Erkalten ein dickes Oel bleibt, vermischt dieses mit etwas Aether und giesst nach einigen Tagen die ätherische Lösung von dem pulverigen Niederschlag, welchen man nach dem Waschen mit Aether aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. In Wasser nicht, in Alkohol und Aether wenig lösliche gelbe Nadeln, die unzersetzt destillirt werden können, von concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe gelöst, von kochender Salpetersäure in Phtalsäure verwandelt werden. — Weingeistiges Kali färbt sie sogleich roth und zerlegt sie in Chlorkalium und chloroxynaphtylsaures Kali.

§. 1124. Perchloroxynaphtylsäure $C_{10}HCl_5O_6$. Das Chlorür wird mit weingeistigem Kali behandelt und mit Säuren die Perchloroxynaphtylsäure abgeschieden; man reinigt den gelben Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Aether.

Die Perchloroxynaphtylsäure giebt mit Kali und Ammoniak carmoisinrothe, in Wasser unlösliche Salze.

§. 1125. Perchloroxynaphtylchlorür $C_{10}Cl_6O_4$. — Sexchlornaphtalin wird mehrere Tage mit Salpetersäure gekocht, das harzige Product mit Aether gewaschen und aus kochendem Steinöl umkrystallisirt. — Goldgelbe, sehr glänzende Blättchen, in Wasser und Alkohol unlöslich, in kochendem Aether etwas löslich, beim Erhitzen schmelzend und grösstentheils unzersetzt sublimirend. Kali und Ammoniak zerlegen es unter Bildung eines Chlorür und eines perchloroxynaphtylsauren Salzes.

Phtalsäure $C_8H_6O_8$.

§. 1126. Sie entsteht beim Kochen des Naphtalins, Naphtalinbichlorürs, Alizarins und Purpurins mit Salpetersäure.

Naphtalinbichlorür wird bis zur Lösung mit Salpetersäure gekocht, die Lösung verdunstet und die ausgeschiedene Phtalsäure aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es treten beim Kochen des Naphtalinbichlorürs mit Salpetersäure noch Oxalsäure und eine flüchtige (§. 190 beschriebene) Verbindung auf.

Concentrisch vereinigte Blättchen, wenig in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich. — Bei der Destillation zerlegen sie sich in Wasser und Phtalsäureanhydrid. — Mit Kalk destillirt zerfallen sie in Kohlensäure und Benzin:

$$\underset{\text{Phtalsäure}}{C_8H_6O_8} = 2\,CO_4 + \underset{\text{Benzin.}}{C_6H_6}$$

Die Phtalsäure ist zweibasisch.

Phtalsaures Ammoniak. Saures $C_8H_5(NH_4)O_8$. Rhombische Säulen oder Tafeln, die sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol lösen und bei der Destillation Phtalimid liefern.

Das Kali- und Natronsalz krystallisiren in leicht löslichen Blättchen; das Barytsalz besteht aus schwer löslichen Blättchen.

Das Zinksalz ist ein schwer lösliches krystallinisches Pulver.

Phtalsaures Bleioxyd $C_8H_4Pb_2O_8$. Beim Vermischen kochender Lösungen des phtalsauren Ammoniaks und Bleizuckers scheidet es sich in glänzenden Blättchen ab.

Phtalsaures Silberoxyd $C_8H_4Ag_2O_8$. Krystallinischer Niederschlag, bei raschem Erhitzen verpuffend.

Phtalsäure-Aethyläther, $C_8H_4(C_2H_5)_2O_8$, ist ein Oel, welches beim Kochen von Phtalsäure mit Weingeist und Salzsäure entsteht.

§. 1127. Trichlorphtalsäure $C_8H_3Cl_3O_8$. Sexchlornaphtalin wird mehrere Tage mit Salpetersäure gekocht, mit Wasser Perchloroxynaphtyl chlorür (§. 1125) gefällt und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet; die ausgeschiedenen Krystalle presst man zwischen Papier und krystallisirt sie aus kochendem Wasser um. In kochendem Wasser, Alkohol, Aether und den Alkalien leicht lösliche krystallinische Körner, welche bei der Destillation Wasser und Trichlorphtalsäureanhydrid liefern. — Silberlösung wird von dem Ammoniaksalz weiss gefällt.

§. 1128. Nitrophtalsäure $C_8H_5(NO_4)O_8$. Sie findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Nitronaphtalins und wird daraus durch Verdunstung und Auflösung des Rückstandes in Wasser gewonnen. — Gelbliche Tafeln, wenig in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich, bei vorsichtigem Erhitzen Nitrophtalsäureanhydrid und Wasser gebend, bei raschem Erhitzen verkohlend.

Nitrophtalsaures Ammoniak. Neutrales. $C_8H_3(NH_4)_2(NO_4)O_8$. Beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung der Nitrophtalsäure schiessen glänzende Blättchen des sauren und dickere Säulen des neutralen Salzes an, die man mechanisch trennt. Saures $C_8H_4(NH_4)(NO_4)O_8 + 4$ aq. Es scheidet sich in Tafeln und Säulen aus der Lösung des neutralen Salzes auf Zusatz von etwas Salpetersäure ab, die bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt Wasser und Nitronaphtylamid liefern.

Nitrophtalsaurer Baryt $C_8H_3Ba_2(NO_4)O_8$. Leichtes, gelbliches Pulver, unlöslich in Wasser und Nitrophtalsäure.

Nitrophtalsaures Bleioxyd. Ein basisches Salz, $C_8H_3Pb_2(NO_4)O_8$, 2 PbO entsteht beim Kochen des Niederschlags, welchen Bleizucker in der Lösung des nitrophtalsauren Ammoniaks hervorbringt; es ist ein gelbliches Pulver.

Nitrophtalsaures Silberoxyd $C_8H_3Ag_2(NO_4)O_8$. Weisser, bei raschem Erhitzen verpuffender Niederschlag.

§. 1129. Phtalsäureanhydrid $C_8H_4O_6$. Phtalsäure wird destillirt. Elastische Nadeln, bei 105° schmelzend, wenig löslich in Wasser, beim Kochen damit in Phtalsäure übergehend, leicht löslich in Al-

kohol und Aether. — In Ammoniak löst es sich unter Wärmeentwickelung und beim Verdunsten der Lösung bleiben feine glänzende Nadeln (Phtalaminsäure oder phtalaminsaures Ammoniak).

Trichlorphtalsäureanhydrid $C_8 H Cl_3 O_6$. Trichlorphtalsäure wird destillirt. — Farblose Nadeln, mit Ammoniak ein Salz bildend, das Silberlösung weiss fällt.

Nitrophtalsäureanhydrid $C_8 H_3 (N O_4) O_6$. Nitrophtalsäure wird in gelinder Wärme sublimirt. — Lange, weisse, in Wasser wenig lösliche Nadeln.

§. 1130. Phtalaminsäure $C_8 H_7 N O_6$. Phtalsäureanhydrid wird in Ammoniak gelöst und die Lösung verdunstet. — In Wasser lösliche und sauer reagirende feine Nadeln, die zwischen 100° und 120° Wasser verlieren und in Phtalimid übergehen; bei anhaltendem Kochen der wässrigen Lösung entsteht saures phtalsaures Ammoniak.

Phtalaminsaures Silberoxyd $C_8 H_6 Ag N O_6$. Aus Blättchen bestehender Niederschlag, der sich beim Vermischen heisser Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Phtalaminsäure bildet; er ist in Wasser unlöslich und schmilzt in höherer Temperatur.

§. 1131. Phtalimid $C_8 H_5 N O_4$. Saures phtalsaures Ammoniak oder Phtalaminsäure werden destillirt. — Durch Sublimation erhalten bildet es leichte Blättchen, aus heissem Wasser krystallisirt es in langen Nadeln und bei freiwilligem Verdunsten der ätherischen Lösung in sechsseitigen Säulen; von kaltem Wasser wird es wenig, von Alkohol und Aether ziemlich leicht gelöst. — Von concentrirter Schwefelsäure wird es leicht gelöst, Wasser scheidet aus der Lösung Phtalsäure ab. — Weingeistige Kalilösung bildet unter Ammoniakentwickelung phtalsaures Kali. — Die weingeistige Lösung giebt mit Silber erst auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag.

Nitrophtalimid $C_8 H_4 (N O_4) N O_4$ entsteht beim Schmelzen des sauren nitronaphtalinsauren Ammoniaks.

§. 1132. Phtalanilsäure $C_{14} H_{11} N O_6$. — Phtalanil wird mit weingeistigem Ammoniak gekocht und die Lösung noch heiss mit Salpetersäure neutralisirt; beim Erkalten scheiden sich blättrige Krystalle der Phtalanilsäure aus, die in kaltem Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich sind, beim Schmelzen mit Kali Anilin entwickeln und nach Sättigung ihrer Lösung mit Ammoniak salpetersaures Silberoxyd weiss fällen.

Phtalanil $C_{14} H_9 N O_4$. Phtalsäureanhydrid schmilzt man mit Anilin, pulverisirt den festen Rückstand und kocht ihn mit etwas Alkohol aus, welcher das Phtalanil als krystallinisches Pulver ungelöst lässt. — Aus heisser alkoholischer Lösung krystallisirt es in Nadeln, die sich nicht in Wasser lösen, beim Erhitzen schmelzen und sublimiren und beim Kochen mit Ammoniak in Phtalanilsäure übergehen.

Farbestoffe des Krapps.

§. 1133. Unter diesen Farbstoffen kommt eine Verbindung vor, das Alizarin, welche vielleicht die Oxynaphtylsäure (§. 1074) ist, deren Chlorsubstitutionsproducte aus dem Naphtalin erhalten werden können; durch Kochen mit Salpetersäure entsteht aus dem Alizarin wie aus dem Naphtalin die Phtalsäure.

Die Farbestoffe kommen nicht fertig gebildet in der Krappwurzel vor, sondern sind Zersetzungsproducte einer wenig gefärbten Substanz, deren Eigenschaften noch nicht mit Sicherheit bekannt sind; daher stimmen die Angaben der verschiedenen Chemiker über diese Substanz, die mit den Namen Rubian und Ruberythrinsäure belegt ist, nicht mit einander überein.

Der Krapp wird nie frisch zum Färben angewandt, sondern man lässt ihn einige Jahre liegen, wobei eine Gährung eintritt, in Folge welcher die beiden Farbestoffe Alizarin und Purpurin aus der Ruberythrinsäure oder dem Rubion gebildet werden. Durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure findet dieselbe Zersetzung statt, und so behandelter Krapp wird in den Handel unter dem Namen Garancin gebracht.

Das zu färbende Zeug wird mit Alaun gebeizt und mit Wasser, in welchem der Krapp vertheilt ist, langsam zum Kochen erhitzt.

§. 1134. Rubian $\text{Ɛ}_{16}\text{Ħ}_{16}O_{16}$ + aq. (?). *) — Möglichst frische Krappwurzel wird mit dem 8 bis 9 fachen Gewicht Wasser ausgekocht, der gelbbraune Auszug mit etwa $^1/_{16}$ vom Gewicht der angewandten Wurzel Thierkohle geschüttelt, und diese, nachdem sie sich abgesetzt hat, auf einem leinenen Tuche so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, als sich das Waschwasser noch beim Kochen mit Salzsäure grün färbt; die Thierkohle schlägt das Rubian auf sich nieder und tritt es an kochenden Weingeist wieder ab. Das beim Verdunsten der weingeistigen Lösung zurückbleibende Rubian wird durch mehrmalige Wiederholung der Fällung mit Thierkohle vollkommen rein erhalten; die weingeistige Lösung darf sich dann beim Kochen mit einer Säure nicht grün färben.

Das Rubian ist eine harte, glänzende, amorphe, dem Gummi ähnliche Masse, in dünnen Schichten mit gelber Farbe durchscheinend, in grösseren Stücken dunkelbraun; es ist sehr leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol und nicht in Aether löslich; die Lösung schmeckt bitter. Beim Erhitzen schmilzt es bei 130°, stösst dann rothe vorzüglich aus Alizarin bestehende Dämpfe aus und hinterlässt Kohle. Die wässrige Lösung wird nicht von den Säuren und Metallsalzen, mit Ausnahme des basisch essigsauren Bleioxyds gefällt.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Rubian mit rother Farbe. — Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Phtalsäure. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure werden gelbe Flocken gefällt und in der Lösung bleibt Zucker.

Die gelben Flocken bestehen aus Alizarin, Rubianin, — aus heisser alkoholischer Lösung in gelben seidenglänzenden Nadeln anschiessend, in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, in den Alkalien mit rother Farbe löslich, — einem braunen Harze, dem Rubiretin und einem röthlichbraunen Pulver, dem Verantin.

*) Rubian ist wahrscheinlich unreine Ruberythrinsäure (§. 1135).

Chlor fällt aus der Lösung des Rubians citronengelbe Flocken eines Chlorsubstitutionsproducts, das aus Alkohol in kleinen gelben Nadeln anschiesst (Chlorrubian). — Wird das Chlorrubian längere Zeit mit Chlor behandelt, so entsteht ein weisser, aus Alkohol in Tafeln anschiessender Körper (Perchlorrubian).

Ammoniak und die fixen Alkalien färben die Lösung des Rubians roth; Baryt und Kalk bringen rothe Niederschläge hervor.

Alkalien, alkalische Erden, selbst Bleioxyd verwandeln das Rubian bei Luftzutritt in verschiedene Substanzen, welche Rubiansäure (in Wasser und Alkohol lösliche gelbe Nadeln, die mit Kali und Ammoniak in flohgelben Nadeln, mit Natron in rothen Körnern krystallisirende Salze bilden und durch starke Säuren, Alkalien und Gährung in Zucker und Alizarin zerlegt werden), Rubihydran, Rubidehydran und Rubiadin (gelbe, sublimirbare Nadeln, in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, in den Alkalien mit rother Farbe löslich) sein sollen.

Ein in der Krappwurzel vorkommendes Ferment, das Erythrozym *), soll eine Lösung des Rubians in einigen Stunden in eine Gallerte verwandeln, die Alizarin und andre Producte enthält. Andre Fermente, wie gefaulte Proteinsubstanzen, Bierhefe u. s. w. sollen ohne Einwirkung sein.

Rubian färbt mit Alaun gebeiztes Zeug hell orange, mit Eisen gebeiztes bräunlich.

§. 1135. Ruberythrinsäure $\text{Ꞓ}_{16}\text{Ħ}_{18}\text{Ꝋ}_{18}$. (?) Der heisse wässrige Auszug der möglichst frischen Krappwurzel wird erst mit Bleizucker und das Filtrat mit basisch essigsaurem Bleioxyd ausgefällt; der letzte Niederschlag, welcher im Wesentlichen aus ruberythrinsaurem Bleioxyd besteht, wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das gefällte Schwefelblei nach dem Auswaschen mit Weingeist ausgekocht, wodurch demselben die Ruberythrinsäure entzogen wird; man reinigt dieselbe, indem man die weingeistige Lösung mit Baryt fällt, das Barytsalz in verdünnter Essigsäure löst, wieder mit basisch essigsaurem Bleioxyd die Ruberythrinsäure fällt und den in Alkohol vertheilten Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die weingeistige Lösung setzt beim Verdunsten Krystalle der Ruberythrinsäure ab.

Gelbe, seidenglänzende Prismen, wenig in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether mit gelber Farbe löslich. — Wässrige Alkalien lösen die Ruberythrinsäure mit blutrother Farbe; die wässrige Lösung wird von Barytwasser kirschroth, von basisch essigsaurem Bleioxyd zinnoberroth, von Alaun nach Zusatz von Ammoniak ebenfalls zinnoberroth gefällt.

Beim Kochen nimmt die rothe Lösung der Ruberythrinsäure in Alkalien eine Purpurfarbe an und Säuren fällen daraus Alizarin; letzteres entsteht auch zugleich mit Zucker beim Kochen mit verdünnter Salzsäure.

*) Das Erythrozym soll der Krappwurzel durch Wasser von 38° entzogen und aus dieser Lösung durch Alkohol als braune, dem coagulirten Caseïn gleichende Masse gefällt werden.

§. 1136. Alizarin $C_{10}H_6O_6 + 4$ aq. Es bildet sich aus dem Rubian und der Ruberythrinsäure durch Einwirkung der Säuren, Alkalien und Fermente. — Gepulverte Krappwurzel wird mit Wasser zu einem Brei angerührt, $1/_{10}$ vom Gewicht der Wurzel concentrirte Schwefelsäure zugefügt und auf 100° erwärmt; man colirt, behandelt den Rückstand auf der Leinwand mit kochender Sodalösung und fällt aus der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure unreines Alizarin. — Man zieht Krappwurzeln mit heissem Wasser aus, kocht den Auszug mit Salzsäure und Schwefelsäure und löst den orangefarbenen Niederschlag (aus Alizarin, Rubianin und Harzen bestehend §. 1134) in kochendem Alkohol, aus welchem beim Erkalten sich Rubianin abscheidet; aus der davon abgegossenen Flüssigkeit fällt essigsaure Thonerde alles Alizarin als rothes Pulver, das man mit Alkohol wäscht, mit Salzsäure zersetzt und endlich durch Lösen in Alkohol und Fällen mit essigsaurem Kupferoxyd von fremden Beimengungen befreit; das Alizarin wird nicht vom Kupfersalz gefällt und kann aus der vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit mit Salzsäure abgeschieden und aus Weingeist umkrystallisirt werden.

Bräunlich gelbe Prismen, die bei 100° das Krystallwasser verlieren und bei 215° in orangerothen Nadeln zu sublimiren anfangen; es bleibt bei der Sublimation ein kohliger Rückstand; sie lösen sich in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leichter mit gelber Farbe.

Salzsäure ist ohne Einwirkung auf das Alizarin; concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe und von Wasser wird es wieder gefällt. Salpetersäure verwandelt es beim Kochen in Phtalsäure (und Oxalsäure). Eisenchlorid und salpetersaures Eisenoxyd sollen beim Kochen mit Alizarin ebenfalls Phtalsäure bilden.

Chlor verändert die Farbe des in Wasser vertheilten Alizarins in gelb und es liefert dann beim Erhitzen ein farbloses Sublimat.

Kaustische und kohlensaure Alkalien lösen es mit Purpurfarbe, Säuren fällen aus der Lösung orangefarbene Flocken.

In der ammoniakalischen Lösung bringen Chlorbarium und Chlorcalcium, Magnesia-, Eisenoxydul- und Eisenoxyd-, Kupfer- und Silbersalze purpurfarbene Niederschläge hervor, von welchen einige das Licht blau reflectiren; die alkoholische Lösung des Alizarins wird von essigsaurem Bleioxyd purpurfarben gefällt.

§. 1137. Purpurin $C_9H_6O_6 +$ aq. In längerer Zeit aufbewahrtem Krapp ist Purpurin enthalten; wird Krapp mit Hefe versetzt an der Luft stehen gelassen, so verschwindet das Alizarin und Purpurin tritt an dessen Stelle auf. — Die Lösung, aus welcher mit Alaun das Alizarin gefällt ist (§. 1136), wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und der nach 12 Stunden entstandene Niederschlag mit verdünnter Salzsäure gekocht, mit Wasser gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt. — Aus starkem Alkohol krystallisirt das Purpurin in rothen Nadeln, aus verdünntem in feinen, orangefarbenen Nadeln; letztere enthalten 1 Aeq. aq., das bei 100° entweicht; in höherer Temperatur schmilzt das Purpurin, sublimirt und lässt einen kohligen Rückstand. In Wasser ist es leichter löslich als das Alizarin und wird auch von Alkohol und Aether und concentrirter Schwefelsäure gelöst.

Von den Alkalien wird das Purpurin mit rother Farbe gelöst, die Lösung besitzt aber nicht den blauen Schein der Alizarinlösung; in der ammoniakalischen Lösung bringen Kalk und Barytsalze purpurfarbene

Niederschläge hervor. — Kochende Alaunlösung löst das Purpurin mit rother Farbe und beim Erkalten bleibt der grösste Theil in Lösung. — Bleizucker bringt in der alkoholischen Lösung des Purpurins einen purpurrothen Niederschlag hervor.

Kochende Salpetersäure verwandelt das Purpurin in Phtalsäure und Oxalsäure.

Camphorylgruppe.

§. 1138. Das Radical dieser Gruppe, das Camphoryl $C_{10}H_{14}O_4$, ist zweibasisch; die hauptsächlichsten Verbindungen derselben sind:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4;\quad \left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4;\quad \left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}O_4\\(C_2H_5)H\end{matrix}\right\}O_4;\quad \left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}O_4\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4;\quad C_{10}H_{14}O_4,O_2$$

Typus; Camphorsäure; Aethyl-Camphorsäure; Camphorsäure-Aethyläther; Camphorsäureanhydrid.

$$N_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.;\quad N_2\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{14}O_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.;\quad N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.;\quad N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{14}O_4\\H\end{matrix}\right..$$

Typus; Camphoramid; Typus; Camphorimid

$$\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2;\quad \left.\begin{matrix}NH_2(C_{10}H_{14}O_4)\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Typus; Camphoraminsäure

Camphorsäure $C_{10}H_{16}O_8$.

§. 1139. Man kann drei Modificationen der Camphorsäure unterscheiden, die in ihrem Verhalten gegen das polarisirte Licht sich verschieden verhalten:

Rechtscamphorsäure, welche aus dem gewöhnlichen Laurineencamphor erhalten wird, dreht die Polarisationsebene nach rechts.

Linkscamphorsäure, die man aus dem Camphor von Matricaria parthenium darstellt, dreht die Polarisationsebene nach links.

Paracamphorsäure entsteht durch Vermischen gleicher Gewichte der vorigen Säuren; sie ist optisch unwirksam.

Rechtscamphorsäure. Gewöhnlicher Camphor wird mit Salpetersäure gekocht. — In einem Kolben, der an der Spitze des Liebigschen Kühlapparats so befestigt ist, dass die aus den Dämpfen condensirte Flüssigkeit in den Kolben zurückfliessen muss, erhitzt man 1 Thl. Camphor mit 10 Thl. concentrirter Salpetersäure, concentrirt nach beendigter Einwirkung die Flüssigkeit durch Verdunstung, löst die beim Erkalten herauskrystallisirende Camphorsäure in kohlensaurem Kali und fällt aus der filtrirten Flüssigkeit mit Salpeter-

säure die Camphorsäure, welche noch durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wird.

Die Camphorsäure krystallisirt in farblosen Blättchen oder Nadeln, die wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen löslich sind, bei 70° schmelzen und bei der Destillation in Wasser und Camphorsäureanhydrid zerlegt werden. Die Lösungen lenken die Polarisationsebene nach rechts ab; nach der Sättigung mit Alkalien ist die Ablenkung geringer.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen die Camphorsäure ohne Zersetzung.

Linkscamphorsäure wird aus dem Matricariacamphor auf gleiche Weise wie die Rechtscamphorsäure dargestellt; der einzige Unterschied zwischen beiden besteht darin, dass die Linkscamphorsäure das polarisirte Licht genau so viel nach links, als die Rechtscamphorsäure nach rechts ablenkt.

Paracamphorsäure, durch Vermischen gleicher Gewichte der vorigen Säuren erhalten, ist ohne Einwirkung auf polarisirtes Licht.

Die meisten camphorsauren Salze sind wenig löslich in Wasser. Die Angaben über die Eigenschaften derselben von verschiedenen Chemikern herrührend widersprechen einander.

Camphorsaures Ammoniak $C_{10}H_{14}(NH_4)_2O_8$. Ueber Camphorsäure wird trocknes Ammoniakgas und dann trockne Luft geleitet; das Product ist leicht löslich in Wasser. — Wird kohlensaures Ammoniak in eine kochende Lösung der Camphorsäure gebracht, so scheiden sich kleine Prismen ab, die entweder das saure Salz, $C_{10}H_{15}(NH_4)O_8 + 6$ aq., oder eine Verbindung des neutralen mit dem sauren Salze, $C_{10}H_{14}(NH_4)_2O_8, 2\,C_{10}H_{15}(NH_4)O_8 + 18$ aq., sind.

Camphorsaures Kali. Grosse Blätter, wenn zur Darstellung Camphorsäure angewandt, oder kleine Nadeln, wenn das Salz durch Kochen des Anhydrids mit Kalilauge dargestellt wurde.

Camphorsaures Natron. In kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche Krystalle.

Camphorsaurer Baryt. Nadeln oder Blättchen, die sich erst in 600 Thl. kochendem Wasser lösen.

Camphorsaures Strontian besteht aus leichten löslichen Blättern.

Camphorsaurer Kalk ist eine nicht krystallinische Masse, die sich erst in 200 Thl. heissem Wasser löst. Bei trockner Destillation sersetzt er sich in kohlensaurem Kalk und Phoron.

Camphorsaures Magnesia. Leicht lösliche Prismen.

Camphorsaures Manganoxydul. Leicht lösliche Blättchen.

Camphorsaures Zinkoxyd, Nickeloxyd, Eisenoxyd, Kupferoxyd $C_{10}H_{14}Cu_2O_8$, Bleioxyd, Silberoxyd und Zinnoxydul sind Niederschläge.

§. 1140. Methylcamphorsäure $C_{11}H_{18}O_8$. Schwefelsäure, Holzgeist und Camphorsäure werden destillirt, indem man das Uebergegangene mehreremal zurückgiesst; der Rückstand in der Retorte hinterlässt nach dem Waschen mit Wasser eine bald krystallinisch erstarrende Masse, die nach dem Abgiessen zwischen Papier und Kochen mit Wasser aus farbloser, öliger Methylcamphorsäure besteht; nach einigen Tagen verwandelt sie sich in Krystalle. — Concentrisch vereinigte Nadeln oder kleine Blättchen, die sich leicht in

Alkohol, Aether und Chloroform, aber wenig in Wasser lösen; die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links. Sie schmelzen bei etwa 68° und bleiben nach dem Erkalten lange Zeit flüssig; bei der Destillation gehen Camphorsäureanhydrid und eine dicke Flüssigkeit über.

Die wässrige oder weingeistige Lösung trüben Barytwasser, lassen aber die Barytsalze und Kalkwasser unverändert, geben mit Bleizucker einen weissen, krystallinischen, mit essigsaurem Kupferoxyd einen grünen, krystallinischen Niederschlag und reduciren das Silber aus salpetersaurem Silberoxyd.

§. 1141. Aethylcamphorsäure $C_{12}H_{20}O_8$. Absoluter Alkohol, Schwefelsäure und Camphorsäure werden mit einander gekocht und aus dem Rückstand wird mit Wasser die Aethylcamphorsäure gefällt. — Farbloses, eigenthümlich riechendes, dickflüssiges Oel, das sich wenig in Alkohol und Aether löst, bei anhaltendem Kochen mit Wasser zersetzt wird und bei trockner Destillation in Camphorsäureanhydrid, Camphorsäure-Aethyläther und Wasser zerfällt:

$$2\,C_{12}H_{20}O_8 = C_{10}H_{14}O_6 + C_{14}H_{24}O_8 + 2\,HO$$

Aethylcamphorsäure	Camphorsäureanhydrid	Camphorsäure-Aethyläther

In den Alkalien löst sich die Aethylcamphorsäure, Säuren scheiden sie aus der Lösung wieder ab, wenn diese nicht gekocht wurde.

Aethylcamphorsaurer Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia sind löslich; das Zinksalz, Kupfersalz, Bleisalz und Quecksilbersalz sind unlöslich.

Aethylcamphorsaures Silberoxyd $C_{12}H_{19}AgO_8$ ist ein gelatinöser Niederschlag.

Camphorsäure-Aethyläther $C_{14}H_{24}O_8$. Er entsteht bei trockner Destillation der Aethylcamphorsäure und kann mit Wasser aus der Mutterlauge gefällt werden, aus welcher letztere sich abgeschieden hat. — Bernsteinfarbenes, stark riechendes Oel, von 1,029 spec. Gew., zwischen 285° und 287° siedend und in etwas höherer Temperatur sich zersetzend. In Wasser ist es unlöslich, von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte unzersetzt gelöst, durch Wasser wird es gefällt, in der Wärme tritt Zersetzung, aber ohne Bildung von schwefliger Säure und Kohle ein; Salzsäure und Salpetersäure sind selbst in Siedhitze ohne Einwirkung.

Chlor wirkt lebhaft ein und bildet Bichlorcamphorsäure-Aethyläther $C_{14}H_{20}Cl_4O_8$, welcher ein in Alkohol und Aether lösliches, dickflüssiges Liquidum ist; beim Erwärmen wird es dünnflüssig und zersetzt sich noch vor beginnendem Sieden. Weingeistiges Kali bildet damit camphorsaures und essigsaures Kali und Chlorkalium:

$$C_{14}H_{20}Cl_4O_8 + 8\,KHO_2 = C_{10}H_{14}K_2O_8 + 2\,C_2H_4KO_4 + 4\,KCl + 8\,HO$$

Bichlorcamphorsäure-Aethyläther	Camphorsaures Kali	Essigsaures Kali.

Camphorsäureanhydrid $C_{10} H_{14} O_6$.

§. 1142. Camphorsäure oder Aethylcamphorsäure werden der Destillation unterworfen. — Prismen, die in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser wenig, in heissem etwas mehr löslich sind und beim Kochen mit Wasser langsam, mit alkalischen Flüssigkeiten schneller in Camphorsäure verwandelt werden; bei 130° fangen sie an zu sublimiren, bei 217° zu schmelzen und über 270° unzersetzt zu kochen.

Trocknes Ammoniak ist ohne Einwirkung, wässriges oder weingeistiges Ammoniak bildet camphoraminsaures Ammoniak; beim Erwärmen mit Anilin entstehen camphoranilsaures Anilin und Camphoranil.

Camphorsäureanhydrid geht beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure unter Kohlenoxydentwicklung in Sulfocamphylsäure über, in der Kälte löst es sich unzersetzt in der Säure und wird durch Wasser wieder aus der Lösung gefällt.

§. 1143. Sulfocamphylsäure (Sulfocamphorsäure) $C_9 H_{16} S_2 O_{12} + 4\,aq.$ $\left[\begin{matrix} C_9 H_{14} S_2 O_8 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 ?\Big]$. — Die Lösung des Camphorsäureanhydrids in concentrirter Schwefelsäure entwickelt bei 65° reichlich Kohlenoxyd; beim Vermischen mit Wasser scheidet sich noch unverändertes Anhydrid ab, während die Lösung im Vacuum Krystalle der Sulfocamphylsäure absetzt, die man durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt:

$$\underset{\text{Camphorsäure}}{C_{10} H_{14} O_6} + S_2 H_2 O_8 = \underset{\text{Sulfocamphylsäure.}}{C_9 H_{16} S_2 O_{12}} + C O_2$$

Farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche sechsseitige Prismen, die zwischen 160° und 165° schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen; das Krystallwasser entweicht schon im Vacuum. Kochende Salpetersäure löst sie unzersetzt, concentrirte Schwefelsäure verkohlt sie.

Die Sulfocamphylsäure ist zweibasisch.

Sulfocamphylsaures Ammoniak $C_9 H_{14} (N H_4)_2 S_2 O_{12} + 2\,aq.$ Sternförmig vereinigte, leicht lösliche Krystalle.

Sulfocamphylsaures Kali $C_9 H_{14} K_2 S_2 O_{12}$. Feine Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich sind.

Sulfocamphylsaurer Baryt $C_9 H_{14} Ba_2 S_2 O_{12}$. Gummige Masse, leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich. Die kalte wässrige Lösung giebt beim Versetzen mit schwefelsaurem Kupferoxyd (in zur vollständigen Zersetzung unzureichender Menge) ein Doppelsalz $C_9 H_{14} Ba Cu S_2 O_{12}$.

Sulfocamphylsaures Bleioxyd $C_9 H_{14} Pb_2 S_2 O_{12}$. Amorphe Masse, löslich in Wasser, und löslich in Alkohol.

Sulfocamphylsaures Silberoxyd $C_9 H_{14} Ag_2 S_2 O_{12}$. Krystallkrusten, die sich leicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol lösen.

Camphoramid $C_{10}H_{18}N_2O_4$.

§. 1144. Ammoniakgas wird in eine Lösung des Camphorsäureanhydrids in absolutem Alkohol geleitet; es wird Wärme frei und bei Verdunstung der Lösung hinterbleibt das Camphoramid als syrupartige, in Wasser unlösliche Masse, die nicht von kalter Salzsäure, wohl aber von Kalilauge zersetzt wird.

§. 1145. **Camphoraminsäure** $C_{10}H_{17}NO_6$. Die mit Salzsäure versetzte Lösung des camphoraminsauren Ammoniaks wird in gelinder Wärme verdunstet und die abgeschiedene Camphoraminsäure in schwachem Alkohol gelöst, woraus sie bei freiwilligem Verdunsten sich in Krystallen abscheidet. Grosse, durchsichtige Krystalle, leicht in Alkohol, ziemlich in heissem Wasser, weniger in kaltem Wasser löslich und beim Erhitzen schmelzend.

Camphoraminsaures Ammoniak $C_{10}H_{16}(NH_4)NO_6 + 2$ aq. Durch die kochende Lösung des Camphorsäureanhydrids in absolutem Alkohol leitet man Ammoniakgas; es scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle des Salzes ab, die bei 100° schmelzen.

Camphoraminsaures Bleioxyd $C_{10}H_{16}PbNO_6$. Heisse Lösungen des vorigen Salzes und Bleizuckers in Alkohol werden vermischt; beim Erkalten krystallisirt das Bleisalz in kleinen Nadeln.

Camphoraminsaures Silberoxyd $C_{10}H_{16}AgNO_6$. Das Ammoniaksalz und salpetersaures Silberoxyd, beide in heisser weingeistiger Lösung vermischt, erstarren beim Erkalten zu einer Gallerte, die unter dem Mikroscop sehr lange feine Nadeln erkennen lässt.

§. 1146. **Camphoranilsäure** $C_{16}H_{21}NO_6$ $\left[\left.\begin{matrix}NH(C_6H_5)(C_{10}H_{14}O_4)\\H\end{matrix}\right\} O_2\right]$ Camphorsäureanhydrid wird mit Anilin erwärmt und das Product mit heissem verdünntem Ammoniak behandelt, welches Camphoranil zurücklässt, während Camphoranilsäure gelöst wird; man versetzt die ammoniakalische Lösung mit Salpetersäure, welche die Camphoranilsäure theils als Harz, theils krystallisirt abscheidet.

Die Camphoranilsäure ist wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, wird beim Erwärmen weich und zerfällt bei der Destillation in Camphorsäureanhydrid und Anilin:

$$\underset{\text{Camphoranilsäure}}{C_{16}H_{21}NO_6} = \underset{\text{Camphorsäureanhydrid}}{C_{10}H_{14}O_6} + \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_7N}$$

Beim gelinden Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird Kohlenoxyd, beim Schmelzen mit Kalihydrat Anilin entwickelt.

Das Ammoniak-, Baryt- und Kalksalz sind löslich in Wasser.

Das Silbersalz, $C_{16}H_{20}AgNO_6$, ist ein weisser Niederschlag.

§. 1147. **Camphorimid** $C_{10} H_{15} N O_4$. Camphoraminsaures Ammoniak wird auf 150° bis 160° erwärmt oder destillirt, oder die Camphoraminsäure geschmolzen oder destillirt. Man reinigt das Product durch Umkrystallisiren aus Alkohol. — Farblose, unzersetzt flüchtige Krystalle, die sich leicht in kochendem Alkohol und in gelinde erwärmter concentrirter Schwefelsäure lösen und beim Kochen mit weingeistigem Kali Ammoniak entwickeln.

§. 1148. **Camphoranil** $C_{11} H_{19} N O_4 \left[N \begin{cases} C_{10} H_{14} O_4 \\ C_6 H_5 \end{cases} \right]$. Darstellung §. 1146. Aus Aether oder heissem verdünntem Weingeist krystallisirt diese Verbindung in schönen Nadeln, die sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, bei 116° schmelzen und unzersetzt zu destilliren scheinen. — Schmelzendes Kalihydrat entwickelt Anilin; beim Kochen mit weingeistigem Ammoniak entsteht camphoranilsaures Ammoniak. Die Lösung in verdünntem Alkohol, die mit etwas Ammoniak vermischt ist, giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen krystallinischen Niederschlag.

§. 1149. **Phoron** $C_9 H_{14} O_2$. Es entsteht bei Destillation des camphorsauren Kalks:

$$\underset{\text{Camphorsaurer Kalk}}{C_{10} H_{14} Ca_2 O_8} = \underset{\text{Phoron.}}{C_9 H_{14} O_2} + C\, Ca_2 O_6$$

Nach dieser Bildungsweise wäre das Phoron der Aceton der Camphorsäure; es verbindet sich aber nicht mit den sauren schwefligsauren Alkalien (§. 15). — Bei der Destillation des camphorsauren Kalks wendet man vortheilhaft nur kleine Mengen desselben auf einmal an; das Destillationsproduct wird durch Rectification gereinigt.

Gelbliche, an der Luft dunkler werdende, der Pfeffermünze ähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 208° siedet und deren Dampfdichte 4,982 ist.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Phoron mit rother Farbe, Wasser fällt den grössten Theil wieder; Salpetersäure verwandelt es in eine harzige Masse; Phosphorsäureanhydrid führt es in Cumol (§. 1042) über:

$$\underset{\text{Phoron}}{C_9 H_{14} O_2} = \underset{\text{Cumol.}}{C_9 H_{12}} + 2 H O$$

Beim Erhitzen mit Natronkalk geht erst bei 240° ein vom Phoron verschiedenes, wasserhelles Oel über.

Phosphorchlorid scheint es in eine Verbindung $C_9 H_{13} Cl$ zu verwandeln.

§. 1150. **Borneocamphor** $C_{10} H_{18} O_2$. Er findet sich in den Höhlungen alter Stämme von Dryobalanops camphora und im Valerianaöl. — Weisse, durchscheinende, sehr zerreibliche Krystalle, dem ge-

meinen Camphor sehr ähnlich riechend und warm und brennend schmekkend; sie sind leichter als Wasser, nicht löslich darin, aber leicht löslich in Alkohol und Aether; die alkoholische Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab; sie schmelzen bei 198° und sieden bei 212° unzersetzt. — Mit concentrirter Salpetersäure gekocht geht der Borneocamphor in gewöhnlichen Camphor über. Mit Salzsäure geht er eine Verbindung ein. Mit Phosphorsäureanhydrid gelinde erwärmt wird er in Wasser und einen Kohlenwasserstoff (Camphoröl §. 1178) zerlegt.

$$\underset{\text{Borneocamphor}}{C_{10}H_{18}O_2} = \underset{\text{Kohlenwasserstoff}}{C_{10}H_{16}} + 2\,H\,O$$

§. 1151. **Camphor** $C_{10}H_{16}O_2$. Nach dem Verhalten gegen polarisirtes Licht kann man drei, in ihren übrigen Eigenschaften vollkommen gleiche Modificationen des Camphors unterscheiden: Rechtsdrehenden Camphor, linksdrehenden Camphor und optisch unwirksamen Camphor.

1. **Rechtsdrehender Camphor.** Er findet sich im Holz und der Rinde einiger Laurineen und wird namentlich in Japan, Java, Sumatra und Borneo aus Laurus Camphora gewonnen. — Das Holz wird mit Wasser in eisernen Destillirapparaten erhitzt, deren thönerner Helm mit Reisstroh ausgelegt ist, woran der Camphor sich in Krystallen absetzt; man raffinirt ihn durch Sublimation in gläsernen Gefässen. Oder man zerschneidet das Holz und sammelt die zwischen den Fasern desselben abgelagerten Krystalle des Camphors.

Weisse durchscheinende Krystalle, von eigenthümlichem, aromatischem Geruch und heissem, brennendem Geschmack; sie sind leichter als Wasser und lösen sich nicht darin, jedoch leicht in Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen; auf Wasser geworfen gerathen sie in rotirende Bewegung. Der gewöhnliche Camphor ist schwierig zu pulvern, mit Alkohol befeuchtet geschieht dieses leicht. Er verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt bei 175° und siedet bei 204°; die Dampfdichte ist 5,317. — Die alkoholische Lösung lenkt die Polarisationsebene weiter nach rechts ab, als die des Borneocamphors.

Kalilauge lässt den Camphor unverändert; mit Natronkalk in zugeschmolzenen Röhren erhitzt bildet sich Campholsäure:

$$\underset{\text{Camphor}}{C_{10}H_{16}O_2} + K\,H\,O_2 = \underset{\text{Campholsaures Kali.}}{C_{10}H_{17}KO_4}$$

Werden die Dämpfe des Camphors über rothglühenden Kalk geleitet, so bilden sich Naphtalin, ölige Zersetzungsproducte, Kohlenoxyd und gasförmige Kohlenwasserstoffe.

Leitet man die Dämpfe über rothglühendes Eisen, so entstehen Naphtalin und ein bei 140° siedender Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_n H_{2n}$ (§. 10).

Salzsäuregas, salpetrige Säure und schweflige Säure vereinigen sich mit dem Camphor unter Bildung öliger Verbindungen, die durch Wasser zersetzt werden.

Concentrirte Salpetersäure bildet mit ihm in der Kälte ebenfalls eine ölige, durch Wasser zersetzbare Verbindung, beim Kochen entsteht Camphorsäure:

$$\underset{\text{Camphor}}{C_{10}H_{16}O_2} + O_6 = \underset{\text{Camphorsäure.}}{C_{10}H_{16}O_8}$$

Phosphorsäureanhydrid oder geschmolzenes Zinkchlorid zerlegen ihn in Wasser und Cymen (§. 1066):

$$\underset{\text{Camphor}}{C_{10}H_{16}O_2} = \underset{\text{Cymen.}}{C_{10}H_{14}} + 2\,H\,O$$

Concentrirte Schwefelsäure löst den Camphor, Wasser fällt ihn wieder aus der Lösung; erhitzt man die Lösung mehrere Tage im Wasserbade und vermischt dann mit Wasser, so erhebt sich ein dem Camphor isomerisches Oel, das durch Kalihydrat wieder in gewöhnlichen Camphor verwandelt wird; bei der Destillation mit Schwefelsäure scheint der Camphor unter andern Producten Cymen zu liefern.

Chlor wirkt selbst im Sonnenlichte wenig ein; wird Chlor in die Lösung des Camphors in Phosphorchlorür geleitet, so findet Substitution des Wasserstoffs statt und das letzte Product der Einwirkung ist eine dem Wachs ähnliche, nicht unzersetzt destillirbare Substanz, deren Zusammensetzung $C_{10}H_{10}Cl_6O_2$ ist.

Brom bildet eine krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}O_2, Br_2$, die bei der Destillation und in Berührung mit der Luft oder Ammoniak in Camphor und Brom zerlegt wird.

Jod und Camphor geben beim Zusammenreiben eine braune Masse, die bei der Destillation Jodwasserstoff, flüssige Kohlenwasserstoffe und ein sauerstoffhaltiges Oel liefert.

Phosphorchlorid bildet bei der Destillation mit Camphor Phosphoroxychlorid und Krystalle einer Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}Cl_2$, welche nicht durch weingeistiges Kali angegriffen wird, aber bei wiederholten Destillationen Salzsäure verliert.

Beim Erhitzen des Camphors mit Sublimat entweicht Salzsäuregas und der Geruch nach Terpentin tritt auf.

Antimonchlorid wirkt heftig ein und entwickelt Salzsäuregas; Weingeist zieht aus der mit Wasser behandelten Masse ein weiches Harz.

2. **Linksdrehender Camphor.** Der zwischen 200° und 220° siedende Theil des Oels von Matricaria parthenium setzt beim Erkalten diesen Camphor ab, der die Polarisationsebene so weit nach links, als der rechtsdrehende nach rechts ablenkt und mit Salpetersäure gekocht linksdrehende Camphorsäure liefert.

3. **Optisch unwirksamer Camphor.** Er scheidet sich oft aus dem Oele des Lavendels ab.

§. 1152. **Campholsäure $C_{10}H_{18}O_4$.** In einem zugeschmolzenen Rohre treibt man durch passend angebrachte Erhitzung Camphor in Dampfform mehreremal von einem Ende zum andern über erhitzten Natronkalk, behandelt die Masse mit Wasser und fällt mit einer Säure aus der Lösung die Camphol-

säure, die man durch Destillation reinigt. — Weisse Krystalle, nicht in Wasser, dagegen in Alkohol und Aether löslich, bei 80° schmelzend und bei 250° unzersetzt destillirend; die Dampfdichte ist 6,058. — Mit Phosphorsäureanhydrid liefert die Campholsäure bei der Destillation einen Kohlenwasserstoff (Campholen) $C_9 H_{16}$.

Die Campholsäure ist einbasisch.

Campholsaurer Kalk $C_{10} H_{17} Ca O_4$. Weisser, krystallinischer Niederschlag, der bei trockner Destillation ein Oel liefert, das Campholon $C_{19} H_{34} O_2$ (Aceton der Campholsäure?).

Campholsaures Silberoxyd $C_{10} H_{17} Ag O_4$. Käsiger Niederschlag.

Terpentinöl und isomerische Oele.

§. 1153. Die Zusammensetzung dieser Oele ist $C_{10} H_{16}$, oder $C_{20} H_{32}$. In ihren chemischen Eigenschaften zeigen sie grosse Aehnlichkeit und unterscheiden sich oft nur durch ihren Geruch oder ihr Verhalten gegen polarisirtes Licbt.

Terpentinöl $C_{10} H_{16}$.

§. 1154. Es verflüchtigt sich bei der Destillation des Terpentins (§. 1168) für sich oder mit Wasser und zeigt einige Verschiedenheiten je nach der Abstammung des Terpentins. Das im Handel vorkommende Terpentinöl ist ausserdem noch verunreinigt durch harzartige Producte, welche durch Einfluss der atmosphärischen Luft entstanden sind, zuweilen auch durch Ameisensäure und häufig hat die zur Darstellung nothwendige Erhitzung eine theilweise Veränderung zu Wege gebracht. Um aus diesem rohen Oele reines Terpentinöl darzustellen, sättigt man die Säuren und destillirt im Vacuum aus dem Wasserbade. —

Das aus dem französischen Terpentin (von Pinus maritima abstammend) gewonnene reine Terpentinöl besitzt ein spec. Gew. von 0,864 bei 15°, siedet zwischen 159° und 163° und die Dampfdichte ist 4,76; es lenkt die Polarisationsebene nach links ab. — Das aus dem englischen Terpentin (von Pinus australis) gewonnene Terpentinöl lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. — Das Terpentinöl ist dünnflüssig, besitzt einen starken Geruch und löst sich leicht in Alkohol und Aether. — Es löst Schwefel, Phosphor und Kautschuck.

Im feuchten Terpentinöl bilden sich häufig Krystalle von Terpin; aus einer Mischung von Terpentinöl, Salpetersäure und Weingeist setzen sich dieselben in reichlicher Menge ab.

An der Luft verwandelt sich das Terpentinöl allmälig in sauer reagirende Harze, zugleich entsteht Ameisensäure; feuchtes Terpentinöl absorbirt im Lichte reichlich Sauerstoffgas und bildet eine krystallisirende Verbindung $C_{10} H_{16} O_2$, $2 H O$. Bei der Destillation mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali, oder beim Erwärmen mit Bleioxyd bildet sich Ameisensäure (und harzige Producte).

Chlor wirkt so heftig ein, dass Entzündung eintreten kann; bei langsamer Einwirkung entsteht ein Substitutionsproduct. — Bei der Destillation mit wässrigem Chlorkalk wird Kohlensäure entwickelt und Chloroform geht über.

Brom bildet ein Bromsubstitutionsproduct.

Jod wird in der Kälte mit grüner Farbe gelöst, bei Destillation mit überschüssigem Jod geht eine dicke, schwärzliche Flüssigkeit über.

Salzsäure und Bromwasserstoffsäure verbinden sich mit dem Terpentinöl; Fluorwasserstoff und Fluorsilicium scheinen keine Verbindungen einzugehen.

Concentrirte Schwefelsäure mischt sich mit dem Terpentinöl unter Erwärmung und Bildung von zwei optisch unwirksamen Modificationen; beim Erhitzen wird schweflige Säure entwickelt.

Salpetersäure wirkt heftig ein und bildet Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Terebinsäure und harzige Producte. Destillirt man diese harzigen Producte mit Kali, so geht Toluidin über. Ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure entzündet das Terpentinöl.

Salpetrige Säure wird unter Freiwerden von Wärme verschluckt und es geht ein nach bittern Mandeln riechendes Oel über, während eine schwarze, harzige Masse zurückbleibt.

Glasige Phosphorsäure ist von geringem Einfluss.

Kohlensäure zersetzt das Terpentinöl in höherer Temperatur in einen Kohlenwasserstoff ($C_{10}H_{14}$), empyreumatische Producte, Kohlenoxyd und Wasser.

Die physikalischen Eigenschaften des Terpentinöls werden durch Erhitzen desselben auf 240° — 250° für sich oder mit Wasser, Chlorstrontium, Chlorcalcium, Salmiak, Fluorcalcium u. s. w. verändert; bei 100° üben schwache Mineralsäuren, organische Säuren, Zinkchlorür u. s. w. einen ähnlichen Einfluss aus. Durch Behandlung des Terpentinöls mit concentrirter Schwefelsäure oder des Chlorürs mit Kalk entstehen optisch unwirksame Modificationen.

Isoterebenthen. Englisches Terpentinöl wird im verschlossenen Gefässe 2 Stunden auf 300° erhitzt, das Product der Destillation unterworfen und das zwischen 176° und 178° Siedende für sich aufgefangen. — Farbloses, leicht bewegliches Liquidum, den alten Citronenschalen ähnlich riechend, von 0,843 spec. Gew. bei 22° und zwischen 176° und 178° siedend. Es lenkt die Polarisationsebene nach links ab.

Metaterebenthen. Der bei Destillation des rohen Isoterebenthen über 360° in der Retorte bleibende Rückstand ist diese Modification. Gelbliches, dickflüssiges Liquidum, stark und unangenehm riechend, von 0,913 spec. Gew. bei 20° und über 360° ohne Zersetzung siedend; es lenkt die Polarisationsebene nach links. Das Metaterebenthen ist leicht oxydirbar.

Tereben. Kalt gehaltenes Terpentinöl wird mit $^1/_{20}$ Gewicht concentrirter Schwefelsäure vermischt und die dicke, rothe Flüssigkeit 24 Stunden stehen gelassen; man giesst dann die obere Schicht ab und unterwirft dieselbe der Destillation, wobei zuerst Tereben, später Colophen übergeht. — Ange-

nehm dem Thymian ähnlich riechendes, leichtflüssiges Liquidum, welches mit dem Terpentinöl gleichen Siedepunkt und gleiche Dampfdichte hat, aber weniger leicht oxydirbar ist, als dieses. Es wirkt nicht auf polarisirtes Licht. — Mit Salzsäure geht es eine Verbindung ein. Chlor und Brom bilden Substitutionsproducte; Jod löst sich beim Erwärmen zu einer grünen Flüssigkeit und erst überschüssiges Jod entwickelt Jodwasserstoff und liefert ein dickflüssiges Liquidum. — Bei Behandlung mit rauchender Schwefelsäure bildet sich eine eigenthümliche Säure, deren lösliches Barytsalz $Є_{10}$ $Ħ_{15}$ Ba S_2 O_6 zusammengesetzt zu sein scheint.

Colophen $Є_{20}$ $Ħ_{32}$. Darstellung siehe Tereben. Zur Reinigung wird es über Antimonkalium rectificirt. — Es ist im durchfallenden Lichte farblos, erscheint aber in gewissen Richtungen gesehen indigoblau; das spec. Gew. ist 0,940 bei 9°, der Siedepunct liegt zwischen 310° und 315°. Es ist optisch unwirksam. — Es absorbirt Salzsäure und bildet ein indigblaues Product. — Chlor verwandelt es in eine harzige Masse ($Є_{20}$ $Ħ_{32}$, 4 ЄƖ), welche aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirt.

Camphen (Dadyl, Camphilen). Ueber erhitzten Kalk leitet man die Dämpfe des festen salzsauren Terpentinöls (§. 1157). Dem Tereben gleichendes Oel, welches nicht auf polarisirtes Licht wirkt und mit Salzsäuregas eine feste und eine flüssige optisch unwirksame Verbindung ($Є_{10}$ $Ħ_{16}$, Ħ ЄƖ) bildet.

Rauchende Salzsäure führt es in dieselbe feste Verbindung über und auch mit Brom wird es fest.

Das flüssige salzsaure Terpinol liefert mit glühendem Kalk ein dem Camphen gleichendes Oel.

§. 1155. Terpin (Terpentinölhydrat) $Є_{10}$ $Ħ_{20}$ O_4 + 2 aq. Diese Verbindung setzt sich häufig aus wasserhaltigem Terpentinöl ab und in grösserer Menge aus einer Mischung von Terpentinöl (4 Vol.), Weingeist (3 Vol.) und Salpetersäure des Handels (1 Vol.); die Salpetersäure kann in dieser Mischung durch Eisessig ersetzt werden, die Krystalle besitzen dann aber eine andere Form. —

Grosse, durchsichtige Krystalle, die sich in 200 Thl. kaltem, 22 Thl. kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, heissem Terpentinöl und den fetten Oelen lösen; die Lösung wirkt nicht auf polarisirtes Licht; sie schmelzen bei 103°, erstarren wieder bei 91° und verlieren in höherer Temperatur oder im Vacuum das Krystallwasser; die entwässerten Krystalle schmelzen bei 150°, sieden unzersetzt bei 254°, sublimiren aber schon in niedrigerer Temperatur; die Dampfdichte ist 6,257.

Von kalter Salpetersäure wird das Terpin gelöst, in der Wärme tritt Zersetzung ein. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe, Wasser fällt aus der Lösung ein Harz; Salzsäure löst es nur in der Wärme leicht. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird Terpinol gebildet. — Essigsäure löst es schon in der Kälte.

Mit Salzsäuregas entsteht eine krystallisirende Verbindung $C_{10}H_{16}$, $2\,H\,Cl$.

Phosphorsäureanhydrid verwandelt es in ein Oel, das bei der Destillation Tereben und Colophen liefert.

Concentrirte Kalilauge scheint ohne Einwirkung zu sein, verdünnte löst das Terpin.

§. 1156. **Terpinol** $C_{20}H_{34}O_2$. Die heisse wässrige Lösung des Terpins wird auf Zusatz von etwas Schwefelsäure, Salzsäure oder organischer Säuren milchig und bei der Destillation geht mit den Wasserdämpfen das Terpinol als angenehm nach Hyacinthen riechendes Oel über; das spec. Gew. ist 0,852 und der Siedepunct 168°.

Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt liefert das Terpinol Essigsäure.

Mit Salzsäuregas liefert es dieselbe krystallisirte Verbindung, welche aus dem Terpin erhalten wird.

Verbindungen des Terpentinöls mit den Wasserstoffsäuren.

§. 1157. **Terpentinchlorür** (Künstlicher Camphor) $C_{10}H_{16}$, $H\,Cl$. Salzsäuregas wird von Terpentinöl absorbirt und es entstehen Krystalle und eine Flüssigkeit, welche beide die angeführte Zusammensetzung besitzen; je niedriger die Temperatur bei der Operation gehalten wird, desto mehr des festen Terpentinchlorürs entsteht.

1. **Festes Terpentinchlorür.** Die Krystalle werden abgepresst und aus Weingeist umkrystallisirt. — Sie sind durchsichtig, schmelzen bei 115°, und sieden bei 165° unter theilweiser Zersetzung, sind nicht in Wasser, in 3 Theile Alkohol und leicht in Aether, Terpentinöl und den fetten Oelen löslich. Das Terpentinchlorür lenkt die Polarisationsebene nach links oder rechts ab, je nachdem es aus links oder rechtsdrehendem Terpentinöl dargestellt war. — Rauchende Salpetersäure zersetzt es nur langsam bei Siedhitze. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Wärme verkohlend. Durch langdauernde Einwirkung des Chlors wird es in Quadrichlorterpentinöl übergeführt.

Kochendes weingeistiges Kali lässt er unverändert. In Ammoniak kann es unzersetzt sublimirt werden. Werden die Dämpfe über erhitzten Kalk geleitet, so bildet sich Kohle und Camphen. (§. 1154).

Die weingeistige Lösung wird nicht von Silberlösung gefällt.

2. **Flüssiges Terpentinchlorür.** Dicke Flüssigkeit, von 1,017 spec. Gew., welche aus dem linksdrehenden Terpentinöl dargestellt die Polarisationsebene nach derselben Richtung ablenkt. Von weingeistigem Kali wird sie nicht angegriffen, gegen glühenden Kalk verhält sie sich wie die feste Modification.

§. 1158. **Terpentinbichlorür** $C_{10}H_{16}$, $2\,H\,Cl$. 1. **Festes**

Terpentinbichlorür. Terpentinöl lässt man mit rauchender Salzsäure einen Monat stehen, oder leitet Salzsäuregas in die Lösung des Terpentinöls in Alkohol, Aether oder Essigsäure, oder leitet über Terpin Salzsäuregas. Citronenöl soll mit Salzsäuregas dieselbe Verbindung zugleich mit der flüssigen Modification geben.

Aromatisch nach Thymian riechende Prismen, die zwischen 42° und 44° schmelzen, in Alkohol löslich sind und nicht auf polarisirtes Licht einwirken. —

Mit Wasser oder Alkohol gekocht liefern sie Salzsäure und Terpinol.

Bei der Destillation entweicht viel Salzsäure und bei der Rectification des Products über Kalk geht ein Kohlenwasserstoff über, die mit Salzsäure keine feste Verbindung und mit Alkohol und Salpetersäure kein Terpin bildet.

Weingeistiges Kali zersetzt das Terpentinbichlorür beim Kochen.

Kalium führt es in ein Oel über, das mit dem Citronenöl gleiche Zusammensetzung und gleichen Geruch hat.

Mit dem Terpentinchlorür geht das Bichlorür eine flüssige Verbindung ein, die auch beim Einleiten von Salzsäuregas in Terpentinöl, das in Weingeist oder Essigsäure gelöst, entstehen soll.

2. Flüssiges Terpentinbichlorür. Es bildet sich mit der festen Modification, wenn Salzsäuregas in Citronenöl geleitet wird.

§. 1159. Biterpentinchlorür $2(C_{10}H_{16}), HCl$. Salzsäuregas wird in Tereben (§. 1154) geleitet. — Leicht bewegliches, etwas campherartig riechendes Liquidum, von 0,902 spec. Gew.

§. 1160. Terpentinbromür $C_{10}H_{16}, HBr$. 1. Festes Terpentinbromür. In auf 0° abgekühltes Terpentinöl wird Bromwasserstoff bis zur Sättigung geleitet. — Die Krystalle gleichen dem Terpentinchlorür in allen Eigenschaften und lenken die Polarisationsebene nach links ab. — Die alkoholische Lösung färbt sich an der Luft.

2. Flüssiges Terpentinbromür besitzt ein spec. Gew. von 1,279 und entsteht zugleich mit der festen Modification.

Biterpentinbromür $2(C_{10}H_{16}), HBr$, ist ein farbloses Liquidum von 1,021 spec. Gew., welches aus Tereben und Bromwasserstoff sich bildet.

§. 1161. Terpentinjodür $C_{10}H_{16}, HJ$. Jodwasserstoff wird in Terpentinöl geleitet und das Product durch Kreide filtrirt, um die überschüssige Säure zu entfernen. — Flüssigkeit, welche 1,509 spec. Gew. besitzt, die Polarisationsebene nach links ablenkt und selbst bei 0° keine Krystalle absetzt. — An der Luft scheidet sich Jod ab. Bei der Destillation über Kali wird ein Theil der Jodwasserstoffsäure entzogen und bei der Destillation für sich geht unter Jodwasserstoffentwicklung ein dickes Liquidum über.

Biterpentinjodür $2(C_{10}H_{16}), HJ$. Dickes, an der Luft sich färbendes und optisch unwirksames Liquidum, aus Tereben und Jodwasserstoff entstehend.

Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Terpentinöls.

§. 1162. Bichlorterpentinöl $C_{10} H_{14} Cl_2$. Quadrichlorterpentinöl wird mit Kalilauge destillirt. — Liquidum, von 1,137 spec. Gew., das bei der Destillation für sich in Terpentinchlorür, Salzsäure und Kohle zerlegt wird.

Quadrichlorterpentinöl $C_{10} H_{12} Cl_4$. 1. In Terpentinöl wird anhaltend Chlor geleitet. — Farbloses, camphorartig riechendes, dickflüssiges Liquidum, von 1,36 spec. Gew.; es dreht die Polarisationsebene nach rechts, wenn es auch aus linksdrehendem Terpentinöl dargestellt wurde. Bei der Destillation liefert es festes Terpentinchlorür, Salzsäure, Bichlorterpentinöl und Kohle.

2. Kalt gehaltenes Tereben wird mit Chlor behandelt. Dickes, farbloses Liquidum von 1,36 spec. Gew., bei der Destillation sich schwärzend und theils unverändert übergehend, theils in Salzsäure, Bichlorterpentinöl und flüssiges Terpentinchlorür zerfallend.

3. Chlor lässt man auf festes Terpentinchlorür einwirken. Dem Terpentinchlorür gleichende, schwach nach Reinetten riechende Krystalle, die zwischen 110° und 115° schmelzen und in höherer Temperatur ein chlorhaltiges Oel und festes Terpentinchlorür liefern; auf polarisirtes sind sie ohne Einfluss.

§. 1163. Quadribromterpentinöl $C_{10} H_{12} Br_4$. Brom bringt man mit Terpentinöl oder Tereben zusammen. — Dickflüssiges Liquidum, von 1,97 spec. Gew., das aus Terpentinöl dargestellt die Polarisationsebene nach rechts ablenkt und bei der Destillation sich zersetzt.

§. 1164. Terpentinoxyd $C_{10} H_{16} O_2 + 2$ aq. Man bringt in einen mit Wasser abgesperrten und mit Sauerstoff gefüllten Ballon etwas Terpentinöl und setzt den Apparat dem directen Sonnenlichte aus; während das Sauerstoffgas allmälig verschwindet, setzen sich an den trockenen Wänden des Kolbens kleine Nadeln ab, die man aus Weingeist umkrystallisirt. — Aus kochender wässriger Lösung scheidet sich das Terpentinoxyd in sternförmig vereinigten Nadeln ab, die geruchlos sind und sich auch in Alkohol und Aether lösen. — Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht ein eigenthümlich riechendes Oel über.

§. 1165. Terpentinsäure $C_9 H_{14} O_{10}$. Terpentinöl wird bei Luftzutritt mit Bleioxyd digerirt, wobei das Terpentinöl sich färbt, reichlich Sauerstoff absorbirt und allmälig unter Absetzung eines gelben Niederschlags wieder farblos wird; letzteren wäscht man mit kochendem Weingeist aus und zerlegt ihn nach dem Trocknen mit Schwefelwasserstoff in einem Rohr; wird er dann mit Weingeist behandelt, so zieht dieser die Terpentinsäure aus, welche bei freiwilliger Verdunstung der Lösung in weissen Krystallen anschiesst, beim raschen Abdampfen der Lösung als braune amorphe Masse zurückbleibt. Die Terpentin-

säure ist unlöslich in Wasser und ihre weingeistige Lösung fällt die meisten Metallsalze.

§. 1166. Terebinsäure $C_7 H_{10} O_8$. Terpentinöl oder Colophonium kocht man einige Zeit mit Salpetersäure und verdunstet zum Syrup; nach einigen Wochen haben sich kleine Krystalle abgesetzt, die man mit kaltem Wasser abwäscht. — Kleine, vierseitige Säulen, leicht in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser löslich, bei 200° schmelzend und bei der Destillation in Kohlensäure und Brenzterebinsäure zerfallend.

Kochende Salpetersäure ist ohne Einwirkung auf die Terebinsäure.

Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich und krystallisiren schwierig.

Das Bleisalz $C_7 H_9 Pb O_8$ ist eine weisse, leicht lösliche Krystallkruste.

Das Silbersalz $C_7 H_9 Ag O_8$ besteht aus seidenglänzenden Krystallen, die in heissem Wasser leichter löslich sind als in kaltem.

§. 1167. Brenzterebinsäure $C_6 H_{10} O_4$. Terebinsäure wird der trockenen Destillation unterworfen. Oelartige, farblose Flüssigkeit, bei — 20° nicht fest werdend und bei 210° siedend; sie riecht und schmeckt wie Buttersäure, ist schwerer als Wasser und löst sich in 25 Thl. desselben; in Alkohol und Aether ist sie leichter löslich.

Lässt man die Säure tropfenweise auf schmelzendes Kali fallen, so entwickelt sich Wasserstoff und es entstehen gleiche Aequivalente Essigsäure und Buttersäure *).

Die Salze krystallisiren schwierig. Die brenzterebinsauren Alkalien fällen Silber- und Bleilösungen.

§. 1168. Terpentin. Aus Einschnitten, welche man in die Rinde mehrerer Nadelhölzer (Pinus, Abies u. s. w.) macht, fliesst der Terpentin als honigdicker Saft. Im Handel unterscheidet man gemeinen Terpentin, von Pinus sylvestris und Pinus abies, venetianischen Terpentin, von Pinus Carix, strassburger Terpentin, von Abies pectinata, französischen Terpentin, von Pinus maritima und cyprischen Terpentin von Pistacia terebintus abstammend. — Der Terpentin ist eine Mischung von Terpentinöl und Harzen (Colophonium), bei der Destillation verflüchtigt sich das Terpentinöl und die Harze bleiben zurück.

§. 1169. Harze des Terpentins. Sie sind theils in dem frischen Terpentin enthalten, theils Producte der Oxydation des Terpentinöls. Man hat drei verschiedene Säuren in dem Terpentinharz unterschieden, die Pimarsäure, die Sylvinsäure und Pininsäure; letztere sind Bestandtheile des Colophoniums. Diese Säuren besitzen gleiche Zusammensetzung und sind überhaupt einander sehr ähnlich; aus dem Terpentinöl scheinen sie durch Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Wasser zu entstehen:

$$\underset{\text{Terpentinöl.}}{2\,C_{10} H_{16}} + 6\,O = \underset{\substack{\text{Pimarsäure.}\\ \text{Sylvinsäure.}\\ \text{Pininsäure.}}}{C_{20} H_{30} O_4} + 2\,H\,O.$$

*) Diese Reaction und die Zusammensetzung der Brenzterebinsäure zeigen, dass sie mit der Acrylsäure u. s. w. (§. 536) homolog ist.

Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_4$. Fichtenharz wird mit einer Mischung von 6 Thl. Alkohol und 1 Thl. Aether in der Kälte behandelt und der Rückstand in kochendem Alkohol gelöst; nach einigen Tagen scheiden sich krystallinische Krusten der Pimarsäure aus, die durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist gereinigt werden. — Das Colophonium von Pinus maritima liefert bei Behandlung mit kaltem Alkohol und Lösen des Rückstandes in kochendem Alkohol dieselbe Säure. — Glänzend weisse Krystallkrusten, leicht in Aether, in dem gleichen Gewicht kochendem Alkohol, in etwa 10 Thl. kaltem Alkohol und nicht in Wasser löslich; sie schmelzen bei 125°, können aber auf 68° abkühlen, ehe sie wieder erstarren; lange Zeit bei 125° erhalten, bräunen sie sich.

Reibt man die geschmolzene Pimarsäure mit dem gleichen Gewicht kalten Alkohols zusammen, so löst sie sich und erst nach einigen Secunden scheiden sich Krystalle ab. Bei der Destillation im Vacuum geht sie in Sylrinsäure über. Mit den Alkalien bildet die Pimarsäure in Alkohol lösliche Salze. — Die alkoholische Lösung fällt die alkoholische Lösung der Chlorüre der alkalischen Erden erst auf Zusatz von Ammoniak, die alkoholischen Lösungen von essigsaurem Kupferoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd erst nach einiger Zeit. Der Bleiniederschlag, $C_{20}H_{29}PbO_4$, ist weiss, schmilzt beim Erwärmen wie ein Harz und giebt bei der Destillation Wasser und ein dickes Oel.

Pininsäure $C_{20}H_{30}O_4$. Colophonium wird mit kaltem Alkohol ausgezogen, die Lösung mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd gefällt und aus dem Niederschlage mit einer Säure die Pininsäure abgeschieden. Sie ist amorph und gleicht dem Colophonium, löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen.

Das Kali und Natronsalz sind amorph und in Wasser und Alkohol löslich. Chlorbarium fällt aus ihrer Lösung ein gelbliches, in heissem Wasser schmelzendes Pulver, das in Alkohol nicht, in Wasser leicht löslich ist. In der Lösung des Kalisalzes bringen die übrigen Metallsalze ebenfalls amorphe Niederschläge hervor, die in der Regel in Wasser und Alkohol nicht, in Aether leicht löslich sind und deshalb leicht rein erhalten werden können, wenn man sie in Aether löst und daraus mit Weingeist fällt. Die weingeistige Lösung der Pininsäure giebt mit Bleizucker einen weissen Niederschlag $C_{20}H_{29}PbO_4$.

Sylvinsäure $C_{20}H_{30}O_4$. Geringe Mengen Pimarsäure unterwirft man in einem luftleeren Apparat der Destillation und krystallisirt das Destillationsproduct aus Weingeist um. Gepulvertes Colophonium giebt an kalten Alkohol vorzüglich Pininsäure ab; aus der Lösung des Rückstandes in kochendem Alkohol krystallisirt Sylvinsäure. — Büschelförmig vereinigte, farblose Blättchen, die bei 125° (140°) schmelzen, nicht in Wasser, in 8 bis 10 Thl. Alkohol, leicht in Aether, Essigsäure, Steinöl und Terpentinöl löslich sind; im geschmolzenen Zustande löst sich die Sylvinsäure leicht in kaltem Alkohol und krystallisirt nach einigen Secunden aus der Lösung. Lässt man die weingeistige Lösung einige Wochen stehen, so hinterlässt sie beim Verdunsten eine amorphe, bei 100° schmelzende Masse.

In den Alkalien löst sich die Sylvinsäure.

Das Kali- und Natronsalz krystallisiren; das Barytsalz besteht aus weissen Flocken; das Kalksalz bildet weisse Krystallkörner; das Magnesiasalz ist harzig; das Zinksalz gleicht dem Kalksalz. Die weingeistige Lösung der Sylvinsäure bringt in der weingeistigen Lösung des essigsauren Kupferoxyds einen hellblauen Niederschlag $C_{20}H_{29}CuO_4$ hervor.

Vermischt man kochende, verdünnte weingeistige Lösungen von Sylvinsäure und Bleizucker, so sollen sich nach einiger Zeit feine Nadeln, $C_{20}H_{29}PbO_4$ abscheiden.

Eine weingeistige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt in der weingeistigen Lösung der Sylvinsäure erst auf Zusatz von Ammoniak einen weissen Niederschlag hervor, $C_{20}H_{29}AgO_4$, der in überschüssigem Ammoniak löslich ist.

Fast alle Salze der Sylvinsäure lösen sich in Weingeist.

Bei trockner Destillation des Colophoniums geht Wasser, Colophen und ein

andrer Kohlenwasserstoff, der leichter flüssig ist, über, im Rückstande bleibt Kohle. Wird diese Operation in hoher Temperatur ausgeführt, in Apparaten, die zur Leuchtgasbereitung dienen, so erhält man gasförmige Kohlenwasserstoffe, flüssige Kohlenwasserstoffe, unter welchen Toluol (§. 875), das bei 150° siedende Retinnyl, C_9H_{12}, und ein dritter Kohlenwasserstoff Retinol ($C_{32}H_{32}$?), bei etwa 238° siedend, bemerkenswerth sind; ferner Naphtalin und eine braunschwarze Materie (Metanaphtalin); in den Apparaten bleibt Kohle.

Wird das Colophonium mit Salpetersäure gekocht, so entstehen eine gelbe, amorphe, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösliche Substanz, Azomarsäure genannt. und Terebinsäure (§. 1166).

Mit dem Terpentinöl isomerische Kohlenwasserstoffe.

§. 1170. Die im Pflanzenreich vorkommenden flüchtigen Oele sind in der Regel Gemenge von sauerstoffhaltigen Substanzen und mit dem Terpentinöl isomerischen Kohlenwasserstoffen.

Die flüchtigen Oele sind meistens flüssig, seltener fest, ohne Zersetzung flüchtig und auch mit Wasserdämpfen destillirbar; sie besitzen gewöhnlich starken Geruch, sind kaum löslich in Wasser, dem sie jedoch ihren Geruch mittheilen, leicht löslich in Alkohol, Aether und den fetten Oelen.

Man gewinnt sie durch Destillation der ölreichen Pflanzentheile mit Wasser; das milchige Destillat klärt sich in der Ruhe, indem sich das Oel vom Wasser trennt; man wendet häufig zur bequemen Trennung beider Flüssigkeiten eigenthümlich construirte Vorlagen (Florentiner Flaschen) an.

Von den sauerstoffhaltigen Bestandtheilen der ätherischen Oele sind viele schon früher erwähnt (Angelicaaldehyd, Rutylaldehyd, Cuminol, Zimmtaldehyd, u. s. w.); die Kohlenwasserstoffe zeigen häufig nicht so deutlich ausgesprochne Verschiedenheiten, einige nur im Geruch und Verhalten gegen das polarisirte Licht. — Man hat die Kohlenwasserstoffe Camphene genannt; viele von ihnen krystallisiren in niedriger Temperatur und sie heissen dann Stearoptene; häufig wird hiebei Wasser aufgenommen und es entstehen dem Terpin (§. 1155) entsprechende Verbindungen; alle verbinden sich mit Salzsäure und bilden sogenannte künstliche Camphor.

§. 1171. Citronenöl $C_{10}H_{16}$. Citronenschalen (von Citrus medica) werden ausgepresst oder mit Wasser destillirt. Es ist eine angenehm nach Citronen riechende farblose Flüssigkeit, die bei 173° siedet und die Polarisationsebene nach rechts ablenkt. — Wird Citronenöl im Vacuum destillirt, so geht zu Anfang ein Kohlenwasserstoff von 0,8514 spec. Gewicht über, der mit Salzsäure eine feste und eine flüssige Verbindung eingeht; die folgenden Destillationsproducte besitzen ein spec. Gew. von 0,8506, lenken das polarisirte Licht weiter nach rechts ab, verwandeln sich mit Salzsäure fast vollständig in eine feste Verbindung und sind durch sauerstoffhaltige Substanzen verunreinigt. — Wird das Citronenöl im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 300° erhitzt, so lenkt es die Polarisationsebene noch ebenso weit wie vor dem Versuche ab; eine Verfälschung mit Terpentinöl, welches bei dieser Temperatur seine optischen Eigenschaften ändert, ist durch diesen Versuch leicht zu erkennen.

Bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure entstehen Tereben und Colophen (§. 1154).

Mit Salpetersäure und Alkohol vermischt liefert es Terpin (§. 1155).

Salzsäuregas verwandelt das Citronenöl in festes und flüssiges Terpentinbichlorür (§. 1158); wird die feste Verbindung mit Kalihydrat oder Kalk destillirt, so erhält man ein Liquidum, das Citronyl, von 0,856 spec. Gew., das bei 165° siedet, nicht die Polarisationsebene ablenkt und von Salzsäure wieder in eine feste Verbindung verwandelt wird.

Bei der Destillation des Citronenöls bleibt eine sauerstoffhaltige, krystallisirbare, unzersetzt flüchtige Substanz zurück.

§. 1172. Bergamottöl. $C_{10} H_{16}$. Es wird durch Auspressen der Schalen der Bergamottcitrone (Citrus limetta) gewonnen und scheint aus zwei durch Destillation schwierig zu trennenden Flüssigkeiten zu bestehen. Das rectificirte Oel besitzt ein spec. Gew. von 0,869, lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab und siedet bei ungefähr 183°, doch ist der Siedpunkt nicht constant; es reagirt häufig von beigemengter Essigsäure etwas sauer. Der am wenigsten flüchtige Theil ist sauerstoffhaltig. Mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt sich das rectificirte Bergamottöl und liefert bei der Destillation ein dem Tereben ähnlich riechendes Oel von der Zusammensetzung $C_{10} H_{16}$, im Rückstande bleibt eine eigenthümliche Säure.

Aus dem rohen Bergamottöl setzen sich häufig bei 206° schmelzende und unzersetzt flüchtige, geruchlose Nadeln (Bergapten) ab, deren empirische Formel $C_3 H_2 O_2$ ist; sie lösen sich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether und liefern mit kochender Salpetersäure keine Oxalsäure.

§. 1173. Pomeranzenöl $C_{10} H_{16}$. Es wird aus Orangenschalen durch Destillation mit Wasser gewonnen und liefert mit Salzsäure flüssiges und festes Terpentinchlorür.

§. 1174. Neroliöl $C_{10} H_{16}$. Orangenblüthen werden mit Wasser destillirt. Es ist frisch bereitet farblos, röthet sich bald am Lichte und soll aus zwei Oelen bestehen, von welchen das eine angenehm riecht und in Orangenblüthenwasser reichlich löslich, das andre in Wasser fast unlöslich ist. Starker Alkohol scheidet aus dem Neroliöl eine feste sauerstoffreie Substanz ab, die bei 50° schmilzt, nicht in Wasser, wenig in kochendem absolutem Alkohol, leicht in Aether löslich ist.

§. 1175. Kautschucköl $C_{10} H_{16}$. Kautschuck wird der trocknen Destillation unterworfen und der bei 171° siedende Theil abgesondert. Das spec. Gew. desselben ist 0,842, die Dampfdichte 4,461. Mit Salzsäure geht das Kautschucköl eine flüssige Verbindung ein.

§. 1176. Birkenöl $C_{10} H_{16}$. Es wird durch Destillation aus dem Birkenholztheer gewonnen. Das Birkenöl riecht dem Terpentinöl ähnlich, besitzt ein spec. Gew. von 0,847, siedet bei 156° und die Dampfdichte ist 5,28°. An der Luft nimmt es allmälig Sauerstoff auf und verharzt, auch von Salpetersäure wird es verharzt; Salzsäure färbt es schwarz, ohne eine krystallisirte Verbindung zu geben.

§. 1177. Elemiöl $C_{10} H_{16}$. Elemiharz wird mit Wasser destillirt. Das Oel riecht angenehm nach Elemiharz, besitzt ein spec. Gew. von 0,849, siedet bei 174° und lenkt die Polarisationsebene nach links; mit Salzsäure geht es eine flüssige und feste Verbindung ein.

§. 1178. Camphoröl $C_{10} H_{16}$. Es findet sich im Camphorbaum (Dryobalanops Camphora) und enthält den Borneocamphor (§. 1150) in Lösung. Nach der Rectification riecht es dem Terpentinöl ähnlich, siedet bei 165°, dreht die Polarisationsebene nach links und absorbirt Salzsäuregas. — Der Borneocamphor giebt mit Phosphorsäureanhydrid destillirt wahrscheinlich denselben Kohlenwasserstoff.

In dem Valerianaöl (§. 395 a) kommt ein Kohlenwasserstoff $C_{10} H_{16}$ vor, der mit dem Camphoröl identisch zu sein scheint. Der Siedepunct ist 160°, die Dampfdichte 4,6 angegeben; mit Salzsäure geht er eine krystallisirende Verbindung ein und in Berührung mit Kalilauge scheint er in Borneocamphor überzugehen.

§. 1179. Petersilienöl $C_{10} H_{16}$. Petersiliensamen destillirt man mit Wasser und scheidet durch fractionirte Destillation den bei 160° siedenden Kohlenwasserstoff ab.

§. 1180. Hopfenöl $C_{10} H_{16}$. Zugleich mit Valeriansäure geht dieses Oel bei der Destillation des Hopfens mit Wasser über; es lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab, verharzt an der Luft, beginnt bei 140° zu sieden und der Siedepunkt steigt rasch über 300°. Aus dem rohen Hopfenöl, welches Valerol enthält, kann man den reinen Kohlenwasserstoff durch Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat (§. 395 a) abscheiden.

§. 1181. Pfefferöl, $C_{10} H_{16}$, findet sich im schwarzen Pfeffer. Bei 168° siedendes, farbloses Oel, dessen spec. Gew. 0,864° und dessen Dampfdichte 4,73 ist; mit Salzsäure bildet es nur eine flüssige Verbindung.

§. 1182. Nelkenöl $C_{10} H_{16}$. Das Oel der Gewürznelken (von Cariophyllus aromaticus) enthält ausser dem Nelkenöl noch Nelkensäure, welche letztere bei Destillation des Oeles mit Kali im Rückstande bleibt. Der reine Kohlenwasserstoff besitzt ein spec. Gew. von 0,918, siedet bei 142° — 143° und bildet mit Salzsäure nur eine flüssige Verbindung.

§. 1183. Ingweröl $C_{10} H_{16}$. Der Ingwer liefert bei Destillation mit Wasser ein gelbes nach der Wurzel riechendes Oel, aus dem bei mehrmaliger Destillation über Phosphorsäureanhydrid der reine Kohlenwasserstoff erhalten wird.

§. 1184. Wachholderbeerenöl $C_{10} H_{16}$. Unreife Wachholderbeeren werden mit Wasser destillirt. Das übergehende Oel soll aus zwei isomerischen Kohlenwasserstoffen bestehen, die sich durch den Siedepunct unterscheiden. — Das flüchtigere kocht bei etwa 160°, lenkt die Polarisationsebene nach links ab und löst sich wenig in Weingeist; das feuchte Oel setzt beim Stehen Krystalle ab, die Terpin zu sein scheinen. Mit Salzsäure entsteht keine feste Verbindung. — Das weniger flüchtige Oel siedet bei 205°; in den reifen Wachholderbeeren soll nur dieses vorkommen.

Die Beeren von Juniperus Sabina liefern ebenfalls ein dem Terpentinöl isomerisches Oel, das Sabinaöl.

§. 1185. Ocoteaöl $C_{10} H_{16}$. Unter dem Namen Lorbeeröl wird es aus Guyana eingeführt und stammt von einer Ocoteaart. Nach der Destillation mit Wasser ist es farblos, siedet bei 160° und giebt mit Weingeist und Salpetersäure vermischt Krystalle einer mit dem Terpin isomerischen Verbindung, die bei 150° schmelzen.

§. 1186. Corianderöl $C_{10} H_{16}$. Die zerriebenen Früchte von Coriandrum sativum werden mit Wasser destillirt. Stark nach Coriander riechendes Oel, das bei etwa 150° anfängt zu sieden, aber keinen constanten Siedepunkt besitzt; das spec. Gew. ist 0,871. Das rohe Corianderöl enthält ausser $C_{10} H_{16}$ noch Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss, in welchem sie Wasser bilden, aber bei mehrmaliger Rectification über Phosphorsäureanhydrid geht der reine Kohlenwasserstoff $C_{10} H_{16}$ über. Mit Salzsäure bildet das Oel eine flüssige Verbindung.

§. 1187. Mit dem Terpentinöl isomerische Kohlenwasserstoffe finden sich noch in anderen flüchtigen Oelen, die zum Theil schon früher erwähnt sind.

Römisch-Camillenöl vergl. §. 553.

Kümmelöl vergl. §. 1072.

Gaultheriaöl vergl. §. 980.

Anisöl, Esdragonöl, Fenchelöl, Sternanisöl vergl. §. 955.

Thymianöl vergl. §. 1070.

Oel von Athamanta oreoselinum. Das aus den frischen Blättern erhaltene Oel riecht etwas nach Wachholder, siedet bei 163° und geht mit Salzsäure eine flüssige Verbindung ein.

§. 1188. Copaïvaöl $C_{15} H_{24}$ Copaivabalsam wird für sich oder mit Wasser destillirt. — Farbloses, dünnflüssiges, eigenthümlich aromatisch riechendes Oel, von 0,878 spec. Gew.; es siedet bei 260°, zersetzt sich aber bei jeder Destillation etwas, löst sich in 25 — 30 Thl. gewöhnlichem Weingeist, in 2½ Theilen absolutem Weingeist und in Aether in allen Verhältnissen; die Polarisationsebene lenkt es nach links ab. — Von concentrirter Schwefelsäure wird es roth gefärbt und verharzt, verdünnte Salpetersäure verwandelt es ebenfalls in eine harzige Masse, concentrirte Salpetersäure wirkt sehr heftig ein; mit einer Mischung von Alkohol und Salpetersäure bildet es erst nach sehr langer Zeit einige Krystalle. — In Berührung mit Chlor dem Sonnenlichte ausgesetzt, färbt es sich gelb und grün und setzt Krystalle ab. Mit Salzsäuregas entstehen Krystalle und eine syrupartige Verbindung. Die Krystalle $C_{15} H_{24}, 3 H Cl$ sind kurze, geruchlose Prismen, die bei 77° schmelzen, zwischen 140° und 159° viel Salzsäure entwickeln und sich nicht unzersetzt verflüchtigen lassen; die weingeistige Lösung zersetzt sich schon beim Verdunsten theilweise. — Bei Destillation mit Schwefelblei geht ein knoblauchartig riechendes Oel über.

§. 1189. Cubebenöl $C_{15} H_{24}$. Der Cubebenpfeffer liefert bei der Destillation mit Wasser ein farbloses, aromatisch riechendes, etwas dickes Oel, von 0,929 spec. Gew., das bei 260° siedet, sich aber bei der Destillation immer etwas zersetzt; es lenkt die Polarisationsebene nach links ab. — An der Luft wird es dick und verharzt sich. Mit concentrirter Schwefelsäure scheint es eine eigenthümliche Säure zu bilden, bei der Destillation mit dieser Säure giebt es ein Oel (Cubeben), welches schwächer auf polarisirtes Licht einwirkt. — Von Salzsäuregas wird das Cubebenöl braun gefärbt und scheidet Krystalle, $C_{15} H_{24}, 2 H Cl$, ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist farblos und geruchlos sind, bei 131° schmelzen, sich leicht in Weingeist lösen und die Polarisationsebene nach links ablenken.

Aus dem mit Wasser rectificirten Cubebenöl setzen sich häufig rhombische Krystalle von Cubebencamphor, $C_{15} H_{26} O_2$ ab. Er schmilzt bei 68°, siedet bei etwa 150° unzersetzt, löst sich nicht in Wasser, dagegen in Alkohol, Aether und den flüchtigen Oelen; die alkoholische Lösung wirkt auf polarisirtes Licht ein. Kochende Kalilauge löst den Cubebencamphor in geringer Menge; concentrirte Schwefelsäure bildet mit ihm eine eigenthümliche Säure; Salpetersäure verwandelt ihn in ein braunes Harz, Chlor in eine klebrige Masse.

Harze.

§. 1190. Viele derselben entstehen aus den ätherischen Oelen, die an der Luft Sauerstoff aufnehmen und dickflüssiger werden (verharzen); andre werden von den Pflanzen zugleich mit den ätherischen Oelen ausgeschieden und die Auflösung der Harze in den letzteren nennt man Balsame; sind sie gleichzeitig mit Gummi oder Pflanzenschleim gemengt, so werden sie Gummiharze genannt. In Rücksicht auf ihre Consistenz theilt man auch die Harze in Weichharze und Hartharze.

Die ätherischen Oele werden von den Harzen durch Destillation mit Wasser, Gummi und Pflanzenschleim durch Lösung des Harzes in Weingeist entfernt.

Die Harze sind selten krystallisirbar, immer unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Alkohol und meistens auch in Aether, den flüchtigen und fetten Oelen; sie schmelzen beim Erhitzen und zersetzen sich in höherer Temperatur. Sie sind Nichtleiter der Electricität und werden beim Reiben negativ electrisch.

Sie besitzen die Eigenschaften schwacher Säuren, röthen in alkoholischer Lösung häufig Lackmus und verbinden sich mit den Basen. Die Verbindungen mit den Alkalien werden Harzseifen genannt; diese sind löslich in Wasser, die Lösung schäumt wie Seifenwasser, nimmt aber beim Abdampfen keine leimartige Beschaffenheit an und die Harzseife wird durch Kochsalz nicht abgeschieden.

§. 1191. Copal. Er wird von verschiedenen Bäumen der Gattung Hymenaea, besonders in Ostindien und Westindien gewonnen und besteht aus hellgelben durchscheinenden oder braungelben Stücken; er ist sehr hart, besitzt einen muschligen Bruch, ein spec. Gew. von 1,045 bis 1,139, ist geruchlos und geschmacklos, wird in der Wärme erst weich, schmilzt darauf und zersetzt sich unter Verbreitung aromatisch riechender Dämpfe. Von absolutem Alkohol wird er schwierig gelöst; lässt man ihn aber gepulvert an der Luft einige Wochen liegen oder schmilzt ihn, so erleidet er eine Oxydation und wird dann leichter löslich in Weingeist; in Aether schwillt er erst auf und löst sich dann; die aufgequollene Masse löst sich leicht in kochendem Alkohol; von Terpentinöl, Lavendelöl und Rosmarinöl wird er ebenfalls zum Theil gelöst. Salpetersäure löst den Copal zum Theil, in der Wärme tritt Zersetzung ein; von concentrirter Schwefelsäure wird er verkohlt. In kalten Alkalien ist er unlöslich; bei anhaltendem Kochen damit entstehen Verbindungen, die in reinem Wasser leicht, aber nicht in Alkali haltendem Wasser löslich sind. – Man hat den Copal durch Behandlung mit Weingeist, Kalilauge u. s. w. in verschiedene Harze zerlegt, deren Eigenthümlichkeit aber noch nachgewiesen werden muss.

Der weisse Copal findet sich dem indischen Copal beigemengt und kömmt rein aus Brasilien; er ist glasartig, durchsichtig, leicht zerreiblich, besitzt einen schwachen angenehmen Geruch, wird beim Erwärmen erst elastisch, dann weich und lässt sich in Fäden ziehen, ist in Aether fast vollständig, in Weingeist mit Hinterlassung einer weichen Masse löslich.

Das Animeharz, von Hymenaea Courbaril, ist in kaltem Weingeist nur zum Theil löslich; der darin unlösliche Theil scheidet sich aus der Lösung in kochendem Weingeist in leichten Flocken ab, die aus kleinen Nadeln bestehen.

§. 1192. Elemiharz. Es kommt aus Ostindien, Brasilien und Mexico und wird durch Einschnitte in Amyris elemifera und A. ceylonica gewonnen; es ist gelblich weiss, matt, spröde, von terpentinartigem Geruch, giebt bei Destillation mit Wasser das Elemiöl und wird von kaltem Alkohol nur zum Theil gelöst; der darin unlösliche Theil scheidet sich aus kochendem Alkohol in Krystallen ab. — Das krystallisirte Harz ist vollkommen weiss; die heisse weingeistige Lösung röthet nicht Lackmus, wird nicht von weingeistigem Kali, Bleizucker und salpetersaurem Silberoxyd gefällt, giebt aber mit Ammoniak eine steife Gallert; bei trockner Destillation geht erst ein angenehm riechender, später ein unangenehm riechender Balsam über, aber kein Wasser.

§. 1193. Icicaharz. Es stammt von Bäumen der Gattung Icica, die in Guyana sehr häufig sind und erscheint in kleinen, gelblichweissen, undurchsichtigen, zerreiblichen Körnern; sie riechen angenehm, lösen sich wenig in Alkohol, leichter in Terpentinöl; die alkoholische Lösung fällt weder Blei- noch Silbersalze. Wird das Harz in kochendem Alkohol gelöst, so schiessen beim Erkalten kleine, sternförmig vereinigte Nadeln (Brean) an, die nicht in den Alkalien, kaum in kaltem Alkohol löslich sind, bei etwa 157° vollständig schmelzen und bei der Destillation empyreumatische Oele und eine feste Substanz liefern. — Aus der Mutterlauge dieser Krystalle setzt sich nach der Concentration ein anderer krystallinischer Stoff (Icican) ab, der bis auf die grössere Löslichkeit in Weingeist mit den ersten Krystallen alle Eigenschaften gemein hat. — Aus der letzten Mutterlauge wird endlich eine amorphe, unter 100° schmelzende Masse erhalten.

§. 1194. **Dammarharz.** Es schwitzt aus einem in Australien wachsenden Baum, Dammara australis, und besteht aus grossen, weissen oder bernsteingelben Stücken, die einen glänzenden Bruch besitzen und beim Schmelzen terpentinartig riechen; heisser Weingeist zerlegt es in sich lösende Dammarsäure und ungelöst bleibendes neutrales Harz; letzteres, Dammaran genannt, löst sich in absolutem Alkohol und in Terpentinöl, nimmt beim Schmelzen Sauerstoff auf und liefert bei der Destillation für sich oder mit Kalk bernsteingelbe Oele (Dammarol und Dammaron). — Die Dammarsäure wird bei freiwilligem Verdunsten der weingeistigen Lösung in krystallinischen Körnern erhalten; sie giebt mit weingeistiger Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, die mit Ammoniak versetzt ist, einen ammoniakhaltigen Niederschlag.

§. 1195. **Sandarachharz.** Es soll von Juniperus communis, nach Andern von Thuja articulata stammen und kommt in kleinen, blassgelben durchscheinenden, spröden Körnern vor, die bitter schmecken, schwach terpentinartig riechen, leicht schmelzbar und vollständig in Weingeist löslich sind. Der Sandarach soll aus 3 verschiedenen, sauer reagirenden Harzen bestehen, von denen das eine ein weisses oder gelbes, in Weingeist wenig lösliches und schwer schmelzbaes Pulver, das zweite ein ebenfalls hellgelbes, in Weingeist schwer lösliches und schwierig schmelzbares Pulver, das dritte ein hellgelbes bei 100° weich werdendes, in kaltem Alkohol leicht lösliches Harz ist.

§. 1196. **Olibanum.** (Weirauch.) Es stammt von einer Amyris. Das afrikanische Olibanum kommt in gelben, nicht zerreiblichen Körnern vor, die beim Kauen weich werden, und aromatisch, etwas scharf schmecken. Das indische besteht aus gelblichen, angenehm aromatisch schmeckenden und stark riechenden Körnern. — Es schmilzt beim Erhitzen schwierig und unvollständig, löst sich nur zum Theil in Alkohol, und liefert bei der Destillation mit Wasser ein flüchtiges Oel.

§. 1197. **Mastix.** Es wird auf der Insel Chios durch Einschnitte in Pistacia Lentiscus gewonnen und besteht aus gelblichen, halbdurchsichtigen Körenrn, die zwischen den Zähnen erweichen, schwach aromatisch schmecken und auf glühende Kohlen geworfen stark und angenehm riechen. In Weingeist ist ein Theil des Harzes leicht, ein andrer schwer löslich.

§. 1198. **Opoponax.** Von Pastinaca opoponax, einem in Sicilien, Italien und der Provence wachsenden Baume stammend. Unregelmässige, aussen röthliche, innen gelb und roth marmorirte, spröde Körner, die scharf und bitter schmecken und gewürzhaft riechen; es enthält viel Gummi.

§. 1199. **Myrrhe.** Kommt von Balsamodendron Myrrha, einem in Arabien und Abyssinien wachsenden Baume. Schwere, rothbraune, zerbrechliche Stücke, eigenthümlich, nicht angenehm riechend und bitter und scharf schmeckend. Die Myrrhe besteht aus Harz, Gummi und flüchtigem Oele, schmilzt in der Wärme unvollständig und löst sich in Weingeist.

§. 1200. **Ladanum.** Es schwitzt aus Cistus creticus, auf Candia wachsend, ist dunkelbraun, weich, erhärtet allmählig, riecht angenehm und löst sich nur zum vierten Theil in Weingeist.

§. 1201. **Euphorbiumharz.** Es wird durch Einschnitte in verschiedene Sträucher der Gattung Euphorbia, welche im Innern Africas wachsen, erhalten. Gelbliche, durchscheinende, leicht zerreibliche Körner, die geruchlos und im ersten Augenblick geschmacklos sind, aber gleich darauf scharf und brennend

schmecken; das Harz auf die Haut gebracht zieht Blasen. Es besteht aus einem in Weingeist leicht löslichen, amorphen und einem schwerer löslichen, krystallisirbarem Harz. Letzteres bildet weisse, warzige Krystalle, die scharf schmecken und Lackmus nicht röthen. Ersteres ist in der Kälte hart, giebt mit weingeistigem Kali, Bleizucker und salpetersaurem Silberoxyd keine Niederschläge und geht bei anhaltendem Kochen der weingeistigen Lösung in eine leichter lösliche Modification über.

§. 1202. Harz von Canarium album. Es kommt von den Philippinen und ist weich, riecht stark und angenehm; kalter Alkohol löst nur einen Theil leicht auf, das Uebrige wird von kochendem Alkohol gelöst und setzt sich beim Erkalten in Krystallen ab. — Man hat 4 verschiedene krystallisirbare Substanzen in diesem Harz unterschieden.

Amyrin: Wenig löslich in Alkohol, aus Aether in feinen Nadeln anschiessend, die bei 174° schmelzen. Breïn: Es krystallisirt langsam aus weingeistiger Lösung in durchscheinenden Säulen, ist leicht löslich in Aether und schmilzt bei 187°. Bryoidin: Aus heissem Wasser in feinen Nadeln anschiessend, bei 135° schmelzend und noch unter dieser Temperatur in Nadeln sublimirend; es löst sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Breïdin: Durchscheinende Prismen, die sich in heissem Wasser und in Alkohol, aber wenig in Aether lösen; sie schmelzen etwas über 100° und sind vollständig flüchtig.

§. 1203. Bdellium. Das aus Afrika kommende stammt von Balsamodendron africanum und besteht aus röthlichen, durchscheinenden Körnern, von schwachem Geruch und bitterm Geschmack. Das Bdellium aus Indien soll von Amyris commiphora abstammen und bildet schwärzliche Stücke, die ziemlich stark riechen, bitter schmecken und ziemlich löslich in Alkohol sind.

§. 1204. Sapagenum. Es kommt aus Aegypten von Ferula persica und besteht aus röthlich gelben, durchscheinenden Körnern, erweicht in der Hand, liefert bei der Destillation ein nach Knoblauch riechendes Oel und löst sich in Weingeist mit blassgelber Farbe.

§. 1205. Antiarharz. Es macht den Hauptbestandtheil des Pfeilgiftes Upas-Antiar aus und kommt aus Java von Antiaris toxicaria. Aether und kochender Alkohol ziehen es aus dem getrockneten Saft aus und scheiden es in weissen geruchlosen Flocken wieder ab; es schmilzt bei 60°, löst sich nicht in Wasser, kaum in Kalilauge, giebt mit weingeistiger Bleizuckerlösung einen bleihaltigen Niederschlag und wirkt nicht giftig.

§. 1206. Birkenharz, Betulin. Es findet sich in der Rinde von Betula alba und sublimirt beim Erhitzen derselben oder kann mit kochendem Weingeist ausgezogen werden. Kleine krystallinische Warzen, die bei 200° schmelzen, nach Birkenrinde riechende Dämpfe ausstossen und im Luftstrom destillirt werden können; es ist nicht in Wasser und den Alkalien, wenig in Weingeist und Essigsäure, leicht in Aether und Terpentinöl löslich.

§. 1207. Harz von Xanthorhaea hastilis. Es fliesst aus der Rinde des in Neuholland häufig vorkommenden Baumes und bildet sehr spröde, dunkelgelbe Stücke, von schwach adstringirendem Geschmack und angenehm balsamischem Geruch. In Wasser ist es nicht, in Weingeist und Aether leicht löslich, schmilzt in der Wärme und liefert bei der Destillation ein Oel, welches Phenylalkohol, Benzoesäure und Zimmtsäure enthält. In Alkalien ist es löslich und Säuren fällen aus der Lösung Benzoesäure. Mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt liefert es Bittermandelöl, mit Chlorkalk ein angenehm riechendes Oel, welches bei gleicher Behandlung aus der Zimmtsäure erhalten wird (§. 970) und mit Salpetersäure reichliche Mengen Pikrinsäure.

§. 1208. Masopin. Es soll von einem in Mexico wachsenden Baume abstammen und stellt eine derbe, matte Masse voller Blasenräume dar, wird zwischen den Fingern weich, riecht auffallend nach altem Käse und löst sich zum Theil in heissem Weingeist. Aus dieser Lösung scheiden sich krystallinische Flocken ab, die aus Aether in weissen, büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisiren, leicht zu pulvern, geruchlos und geschmacklos sind, bei 155° schmelzen und dabei angenehm riechen, beim Erkalten zu einer glasigen Masse erstarren, welche bei 70° wieder schmilzt und bei trockner Destillation ein braunes Oel liefern.

§. 1209. Ammoniakgummi. Es soll aus der Wurzel von Heracleum gummiferum, eines im nördlichen Persien und Armenien wachsenden Baumes fliessen und kommt in gelben oder röthlichen Körnern, oder als Kuchen mit Sand und Sägespähnen gemengt vor. Es riecht stark und unangenehm, schmeckt anfangs süsslich, später herbe und scharf, wird zwischen den Fingern weich und giebt bei Destillation mit Wasser ein Oel; es enthält Gummi.

§. 1210. Galbanum. Es kommt von Bubon Galbanum, einer in Afrika wachsenden Pflanze. Durchscheinende Körner, die Gummi und etwas flüchtiges Oel enthalten.

§. 1211. Copaïvabalsam. Dieser von mehreren in Amerika wachsenden Bäumen der Gattung Copaifera abstammende Balsam besteht aus einem flüchtigen Oele (§. 1202) und einem oder mehreren Harzen. — Aus Brasilien wird ein sehr flüssiger, gelber Copaivabalsam in den Handel gebracht, welcher unangenehm riecht und scharf und bitter schmeckt; der aus Cayenne eingeführte ist dickflüssiger und riecht angenehmer; eine dritte Sorte kommt aus Columbien und zeichnet sich durch eine krystallinische Substanz aus, die sich beim Aufbewahren desselben abscheidet. —

Wird das flüchtige Oel durch Destillation mit Wasser entfernt und das rückständige Harz in Ammoniak gelöst, so setzen sich Krystalle ab, während eine amorphe Substanz in der Mutterlauge bleibt. — Die Krystalle (Copaïvasäure) sind farblos, lösen sich leicht in heissem Weingeist, in Aether, den flüchtigen und fetten Oelen und sind $C_{20}H_{30}O_4$ zusammengesetzt; sie reagiren sauer und gehen mit den Basen Verbindungen ein. — Die Alkalien fällen nicht die weingeistige Lösung der Krystalle. Weingeistige Chlorcalciumlösung erzeugt erst auf Zusatz von Wasser oder Ammoniak einen Niederschlag $C_{20}H_{29}CaO_4$. Alkoholische Bleizuckerlösung fällt eine weisse, schmelzbare Verbindung $C_{20}H_{29}PbO_4$. Weingeistige Silberlösung bringt erst auf Zusatz von etwas Ammoniak einen krystallinischen, in überschüssigem Ammoniak löslichen Niederschlag $C_{20}H_{29}AgO_4$ hervor.

Die krystallinische Substanz, welche sich aus dem von Columbien stammenden Balsam absetzt, scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung der alkoholischen Lösung in schönen Prismen $C_{20}H_{28}O_6$, bei rascherer Verdunstung der Lösung in einem Gemisch von Aether und Weingeist als amorphes Pulver $C_{20}H_{28}O_6 + 2$ aq. ab. — Sie ist nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und schmilzt bei 120°; sie reagirt sauer und löst sich in den Alkalien. Die mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösung giebt mit Bleizucker einen Niederschlag: $C_{20}H_{27}PbO_6$. Die ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag $C_{20}H_{27}AgO_6$.

Concentrirte Salpetersäure wirkt schon in der Kälte heftig auf die Krystalle ein; verdünnte entwickelt beim Kochen Kohlensäure und salpetrige Säure und bildet eine gelbe harzige Substanz und eine zerfliessliche Säure.

§. 1212. Assa foetida. Es wird in Persien durch Einschnitte in die Wurzel von Ferula Assa foetida gewonnen und besteht aus einzelnen Körnern, oder häufiger aus einer röthlichen Masse, in welcher weisse Absonderungen zu

erkennen sind; es zeichnet sich durch einen unangenehmen Geruch aus, der einem darin enthaltenen flüchtigen, schwefelhaltigen Oele (§. 591) zukommt. Zwischen den Fingern wird es weich, in starker Kälte pulverisirbar; seine Bestandtheile sind Harz, Gummi, Pflanzenschleim und flüchtiges Oel.

§. 1213. Gummi Gutt. Man gewinnt es durch Einschnitte in einen auf Ceylon wachsenden Baum, Stalagmitis cambogioides und eine geringere Sorte von dem auf Malabar vorkommenden Cambogia Gutta. — Es kommt in aussen braunrothen, innen gelblich rothen, glänzenden, harten Stücken vor, die ein gelbes Pulver geben, keinen Geruch besitzen, sich in Alkohol und den Alkalien mit rother Farbe lösen und mit Wasser eine gelbe Emulsion bilden. Es enthält Gummi und Harz, das mit Aether ausgezogen werden kann; beim Verdunsten des Aethers bleibt das Harz als rothe Masse zurück, welche sich in Ammoniak mit rother Farbe und auch in verdünnter Kalilauge löst. Metallsalze bringen in der ammoniakalischen Lösung rothe oder gelbe Niederschläge hervor. — Von Chlor wird das Harz gebleicht, von kochender Salpetersäure in Oxalsäure und Pikrinsäure verwandelt.

§. 1214. Maynasharz ($C_{14} H_{18} O_8$?). Es fliesst aus Einschnitten, die in einen Baum, Calophyllum Calaba, auf Orinoco wachsend, gemacht werden und krystallisirt aus kochendem Alkohol in schön gelben Krystallen; in Wasser ist es nicht, in Alkohol, Aether und den flüchtigen Oelen leicht löslich, schmilzt bei 105° und erstarrt erst wieder bei 30°; bei trockner Destillation liefert es empyreumatische Produkte. — In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unverändert mit rother Farbe; Salpetersäure verwandelt es in eine flüchtige Säure, wahrscheinlich Buttersäure, in Oxalsäure und eine andere flüssige Säure; mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure entwickelt es Ameisensäure; von Chlor und Brom wird es langsam angegriffen. — Die Alkalien lösen das Maynasharz selbst in der Kälte leicht.

§. 1215. Drachenblut. Von Sumatra und Borneo kommt es gewöhnlich in Form braunrother, in Palmblätter gewickelter Stangen, seltener in grossen Stücken; es stammt von Calamus Draco. Es ist zerreiblich, geruchlos und geschmacklos und giebt in alkoholischer Lösung mit mehreren Metallsalzen Niederschläge. Beim Erwärmen schmilzt es, giebt bis 210° Wasser, das etwas Benzoesäure und Aceton enthält, bläht sich in höherer Temperatur auf und entwickelt Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser, Toluol, Styrol und eine Flüssigkeit, welche bei Behandlung mit Kali benzoesaures Kali liefert.

§. 1216. Scammonium. Es kommt von Convolvulus Scammonia und Convolvulus hirsutus, die in Kleinasien wachsen. Im Handel unterscheidet man Scammonium von Aleppo und Scammonium von Smyrna. — Ersteres bildet glatte, im Innern oft blasige Stücke, die zerreiblich sind und stark riechen, oder dichtere, im Innern keine Höhlungen enthaltende Stücke. Letzteres ist hart, nicht zerreiblich und riecht schwach.

Mit kaltem Alkohol giebt das Scammonium eine gelbe Lösung; die beim Verdunsten ein gelbes sauerstoffhaltiges Harz hinterlässt. — Das Scammonium wirkt stark purgirend.

§. 1217. Lack. Aus mehreren Bäumen Indiens (Ficus religiosa, F. indica, Rhamnus jujuba, Butea frondosa) fliesst in Folge eines Stiches des Weibchens der Lackschildlaus (Coccus Lacca) ein Saft, das Insekt einschliessend, aus, der nach dem Eintrocknen Stocklack genannt wird.

Er ist durchsichtig, besitzt einen glänzenden Bruch und enthält im Innern viele Zellen. — Zur Reinigung wird er von der anhängenden Rinde und den Zweigen befreit und mit einer schwachen alkalischen Lauge gekocht; in dieser Form nennt man ihn Körnerlack. Schmilzt man ihn und giesst ihn durch ein

Tuch auf eine Platte aus, so erhält man den sogenannten Schellack. Dieser besitzt eine rothe Farbe, ist in dünnen Stücken durchsichtig, schmilzt in der Wärme zu einer dicken Flüssigkeit und ist in Weingeist in allen Verhältnissen löslich; er wird ebenfalls von Salzsäure, concentrirter Essigsäure und den fixen Alkalien gelöst, von Aether und ätherischen Oelen jedoch nur theilweise, die Lösungen in den Alkalien besitzen keine alkalische Reaction mehr und trocknen zu einer rothbraunen, durchsichtigen, in Wasser und Weingeist leicht löslichen Masse ein; leitet man Chlor durch die alkalische Lösung, so wird der Farbestoff zerstört und der Schellack schlägt sich bei überschüssigem Chlor mit weisser Farbe nieder. Mit Ammoniak übergossen quillt der Schellack nur auf, löst sich dann aber beim Uebergiessen mit warmem Wasser.

Im Lack sollen 5 verschiedene Harze enthalten sein. — Der Schellack wird zur Bereitung von Firnissen, des Siegellacks, zum Kitten von Porcellan u. s. w. benutzt.

§. 1218. Guajacharz. Es stammt von einem auf den Antillen wachsenden Baum, Guajacum officinale, aus welchem es freiwillig oder aus gemachten Einschnitten fliesst; man gewinnt es auch durch Erhitzen des Holzes und kann demselben mit Alkohol entzogen werden. — Das Guajacharz bildet grünbraune zerreibliche Stücke, die anfangs kaum, später scharf und brennend schmecken, riecht schwach, namentlich beim Zerreiben dem Benzoeharz ähnlich und erweicht zwischen den Zähnen. An der Luft absorbirt es Sauerstoff und wird grün; ein in Guajactinctur getauchtes Papier färbt sich im violetten Lichte ebenfalls grün. Alkohol, Aether und Terpentinöl lösen einen grossen Theil des Harzes; die alkoholische Lösung wird durch Wasser weiss, durch Chlor blau und durch Schwefelsäure grün gefällt. Von ziemlich concentrirter Salpetersäure wird das Harz mit grüner Farbe gelöst, von rauchender Salpetersäure wird die weingeistige Lösung grün gefärbt und durch etwas Wasser ein grünes Harz gefällt, während die darüber stehende Flüssigkeit blau bleibt; mehr Wasser erzeugt einen blauen Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothbrauner Farbe. Kalilauge löst es schon in der Kälte, kohlensaure Alkalien erst beim Kochen. Von vielen Metallsalzen wird die weingeistige Lösung blau gefärbt; auch das Harz nimmt dieselbe Farbe in Berührung mit verschiedenen Pflanzen- und Thierstoffen an. Bei trockner Destillation liefert es Wasser, Guajacen, Guajacol und Pyroguajacin.

§. 1219. Guajacsäure $\text{Ɛ}_6 \text{Ħ}_8 O_6$. Wird die weingeistige Lösung des Guajacharzes nach der Concentration vom ausgeschiedenen Harze abgegossen, mit Barytwasser neutralisirt, filtrirt, verdampft, der Baryt durch die nöthige Menge Schwefelsäure gefällt und das zum Syrup verdunstete Filtrat mit Aether ausgezogen, so hinterlässt die ätherische Lösung beim Verdampfen warzige Krystalle der Guajacsäure, die durch Sublimation in gelinder Wärme gereinigt werden.

Der Benzoësäure ähnliche Nadeln, leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether und bei der Destillation mit Baryt in Kohlensäure und Guajacen zerfallend:

$$\underset{\text{Guajacsäure}}{\text{Ɛ}_6 \text{Ħ}_8 O_6} = \text{Ɛ}O_4 + \underset{\text{Guajacen.}}{\text{Ɛ}_5 H_8 O_2}$$

§. 1220. Guajacen $\text{Ɛ}_5 \text{Ħ}_8 O_2$. Es entsteht ausser bei Destillation der Guajacsäure mit Baryt auch bei trockner Destillation des Guajacharzes.

Farbloses, nach bittern Mandeln riechendes Oel, welches bei 118° siedet und dessen Dampfdichte 2,92 ist; in Wasser ist es nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. An der Luft oxydirt es sich und wird in einen krystallisirenden Stoff verwandelt (Angelicasäure, $\text{Ɛ}_5 \text{Ħ}_8 O_4$?) Von Säuren, Alkalien und Chlor wird das Guajacen leicht verändert.

§. 1221. Guajacol $C_7 H_8 O_4$ (?) Das rohe Destillationsproduct des Guajacharzes wird mit eingesenktem Thermometer mehrere Male, zuletzt im Kohlensäurestrom destillirt und der etwa bei 210° siedende Theil desselben gesammelt.

Das Guajacol ist farblos, an der Luft unveränderlich, riecht dem Kreosot ähnlich und schmeckt scharf. — Das spec. Gew. im flüssigen Zustande ist 1,119, die Dampfdichte 4,49; es siedet bei etwa 210°. Von Wasser wird es in geringer Menge, von Alkohol, Aether und Essigsäure leicht gelöst. Es reagirt neutral, löst sich aber in den Alkalien und diese Lösungen färben sich an der Luft dunkel. Durch oxydirende Substanzen wird es in einen rothbraunen, harzigen Körper verwandelt. Mit Chlor und Brom bildet es zwei krystallisirende Substitutionsproducte.

Die alkoholische Lösung giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen weissen flockigen bei 100° schmelzenden Niederschlag ($C_7 H_8 O_4$, 2 PbO ?)

§. 1222. Pyroguajacin ($C_{14} H_{14} O_4$?) Der bei Destillation des Guajacharzes auftretende krystallinische Körper wird durch Abgiessen von den öligen Producten befreit und aus Weingeist umkrystallisirt. — Das so erhaltene Pyroguajacin bildet rothe oder gelblich gefärbte kleine Blättchen oder Nadeln, die sich unzersetzt und farblos sublimiren lassen und neutral reagiren. — Mit Ammoniak färbt es sich nach längerer Zeit in der Wärme gelb; wird es in Wasser suspendirt, tropfenweise mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und erwärmt, so bildet es eine roth gefärbte Lösung, die später grün wird und einen schwarzblauen Körper ausscheidet; concentrirte Schwefelsäure erhitzt sich damit und es setzt sich ein schwarzblauer Niederschlag ab. Chlor durch Wasser geleitet, in welchem Pyroguajacin vertheilt ist, verwandelt es in eine leicht pulverisirbare Masse.

§. 1223. Bernstein. In grösster Menge wird er von der Ostsee an gewissen Stellen der preussischen Küste ans Land geworfen, seltner findet man ihn in Braunkohlenlagern (Grönland, Ostpreussen, Frankreich, Schweiz), Kiesellagern (bei London), Thonlagern (bei Paris), u. s. w. Er ist der verhärtete Balsam vorweltlicher Bäume und enthält häufig Insekten eingeschlossen, von welchen kein einziges unter den jetzt lebenden angetroffen wird. — Der Bernstein kommt in harten spröden Stücken von verschiedner Grösse vor, die in der Regel gelb und durchsichtig, seltner weiss und undurchsichtig sind; er ist geschmacklos und bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, verbreitet aber beim Schmelzen einen aromatischen Geruch; beim Reiben wird er stark elektrisch; sein spec. Gew. ist 1,065 — 1,070. In Wasser ist er nicht, in Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen theilweise löslich, der hierin unlösliche Theil wird Bernsteinbitumen genannt.

Beim Erhitzen in einer gläsernen Retorte schmilzt der Bernstein, bläst sich bedeutend auf, entwickelt ein brennbares Gas, Wasser, ölige Producte und Bernsteinsäure und hinterlässt nach dem Aufhören des Schäumens eine harzige Masse, die nach dem Erkalten einen glasigen Bruch besitzt; bei stärkerem Erhitzen gehen reichliche Mengen Oel über und wird zuletzt bis zum Erweichen der Retorte gefeuert, so sublimirt noch eine gelbe Substanz von der Consistenz des Wachses.

Beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge scheint Camphor überzugehen.

Gepulverter Bernstein wird von concentrirter Schwefelsäure gelöst, Wasser fällt diese Lösung. Von kochender Salpetersäure wird er gelöst; mit den Säuredämpfen scheint Camphor zu entweichen und aus der Lösung krystallisirt Bernsteinsäure.

Das bei der Destillation des Bernsteins übergehende Oel ist eine Mischung verschiedener Substanzen, unter welchen einige die Zusammensetzung des Terpentinöls zu besitzen scheinen, es ist um so flüchtiger, bei je niedriger Temperatur die Operation vorgenommen wird. Das unter Rothglühhitze gewonnene Oel beginnt bei 110° zu sieden, der Siedpunkt steigt allmählig auf 260°; das bei Rothglühhitze erhaltene Produkt fängt erst bei 240° an zu sieden und der Siedpunkt steigt rasch auf 300°. Die bei der Destillation zuletzt übergehende Masse von Wachsconsistenz enthält, ausser Oelen und amorphen festen Producten, einen weissen krystallisirbaren Kohlenwasserstoff, der geruchlos und geschmacklos und in Weingeist und Aether wenig löslich ist, bei 160° — 162° schmilzt und über 300° siedet.

§. 1224. Scheererit $C_n H_n$. Er findet sich in einem Braunkohlenlager zu Utznach bei Zürich und krystallisirt in farblosen Blättchen, die weder Geruch noch Geschmack besitzen, bei 114° schmelzen, nicht in Wasser, wenig in Weingeist, leicht in Aether löslich sind. Bei trockner Destillation werden sie zersetzt.

Ozokerit $C_n H_{2n}$. Man findet ihn in der Moldau bei Slamak unter einem Lager von bituminösem Thonschiefer in 80—100 Pfund schweren Massen und in einer Kohlengrube bei Newcastle. Er hat ein blättriges Gefüge und muscheligen Bruch, ist in dicken Lagen durchscheinend und rothbraun, in dünnen Lagen gelbbraun; er besitzt etwa die Härte des Wachses und riecht schwach nach Steinöl; durch Weingeist soll er in eine darin lösliche bei 75° schmelzende und eine darin unlösliche bei 90° schmelzende Substanz zerlegt werden; bei trockner Destillation zersetzt sich der Ozokerit und liefert unter andern Producten eine aus Aether in Blättchen krystallisirende und bei 56° schmelzende Substanz.

Scleretinit kommt in den Steinkohlen von Wigan (Lancashire) vor; er ist schwarz, giebt ein braunes Pulver und löst sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether, den Alkalien und Säuren.

Middletonit. Findet sich in den Steinkohlen von Newcastle und Middleton. Braunrothes Harz, kaum löslich in Alkohol, Aether und Terpentinöl.

Verschiedene Harze finden sich im Torf, fossilen Tannenholz u. s. w., die man Xyloretin, Boloretin, α Torfharz, β Torfharz u. s. w. genannt hat.

§. 1225. Kautschuck. Der eingetrocknete Milchsaft mehrerer in Südamerika und Ostindien wachsenden Pflanzen — Jatropha elastica, Urceolaria elastica, und andern — wird unter diesem Namen in den Handel gebracht. Der aus gemachten Einschnitten fliessende Milchsaft wird aus thönerne Flaschen oder Platten gebracht und an der Sonne oder am Feuer getrocknet. Er besitzt in diesem Zustande gewöhnlich eine braune Farbe, ist geruchlos und geschmacklos, vollkommen elastisch und die frischen Schnittflächen kleben aneinander und das spec. Gew. ist 0,92—0,96; beim Erhitzen schmilzt er über 120° und bleibt dann jahrelang weich; der trocknen Destillation unterworfen liefert er ölartige Produkte; entzündet brennt er mit leuchtender Flamme und starker Russbildung. Das Kautschuck löst sich nicht in Wasser und Weingeist, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Terpentinöl und andern flüchtigen Oelen theilweise. Von den Alkalien und Chlor wird es nicht angegriffen, von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es zersetzt.

Das Kautschuck scheint keinen Sauerstoff zu enthalten.

Der Milchsaft, aus welchem durch Austrocknen das Kautschuck gewonnen wird, kommt zuweilen in verschlossenen Gefässen in den Handel und kann zur Darstellung der reinen Substanz benutzt werden; er wird dann mit Wasser verdünnt, worauf sich das Kautschuck als Rahm an der Oberfläche abscheidet und dieser so lange mit erneuertem Wasser gewaschen, als noch lösliche Bestandtheile aufgenommen werden; zuletzt trocknet man den Rahm auf porösen Unterlagen.

Das Kautschuck findet vielfache Anwendung zu wasserdichten Zeugen,

Schuhen, elastischen Geweben, Röhren, wie sie zur Verbindung chemischer Apparate dienen u. s. w.

Die wichtigsten Eigenschaften des Kautschucks werden bedeutend erhöht durch das sogenannte Vulkanisiren, welches in einem Incorporiren von Schwefel besteht. Man bringt zu diesem Ende das getrocknete Kautschuck mit geschmolzenem Schwefel oder Chlorschwefel zusammen wodurch es an Elasticität gewinnt und weniger leicht in der Wärme erweicht.

Bei trockner Destillation des Kautschucks entwickeln sich zuerst Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser, Ammoniak und ein in Aether lösliches stinkendes Oel; wird die Temperatur dann erhöht, so geräth der Retorteninhalt ins Kochen und man muss jetzt das Feuer mässigen; es gehen Oele über, die zu Anfang der Operation nur gelb, später immer dunkler gefärbt sind und in der Retorte bleibt Kohle. Unterwirft man die Oele einer Rectification, so kann man ein schon zwischen 33° und 44° siedendes Produkt von 0,654 spec. Gew. erhalten; die bei höherer Temperatur siedenden Oele werden immer kohlenstoffreicher und specifisch schwerer in dem Maasse, als der Siedpunkt steigt; unter diesen ist das §. 1175 beschriebene Kautschucköl.

§. 1226. Gutta Percha. Sie stammt von einem auf Borneo wachsenden Baume Isonandra Percha und wird aus dem beim Entrinden desselben hervorquellenden Milchsaft gewonnen.

Man reinigtdie Gutta Percha durch Zerkleinern unter kaltem Wasser und Waschen mit warmem Wasser und schmilzt sie nach dem Trocknen bei 110° wieder zusammen. Sie besitzt eine braune Farbe und ein spec. Gew. von 0,979, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und kaum elastisch, erweicht schon bei 48° und kann bei dieser und etwas höherer Temperatur in feine Platten und Fäden gezogen werden; bei der Destillation schmilzt sie und giebt zu Anfang ein fast farbloses, später ein braun gefärbtes Oel. In Wasser, Alkalien, verdünnten Säuren und in schwachem Weingeist löst sich die Gutta-Percha nicht, in absolutem Alkohol und Aether, in Benzin und Terpentinöl löst sie sich nur theilweise, von Chloroform und Schwefelkohlenstoff wird sie schon in der Kälte gelöst. Von concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure wird sie langsam, von concentrirter Salpetersäure leicht, von Flusssäure dagegen nicht angegriffen.

Bei Behandlung der Gutta-Percha mit kochendem absolutem Alkohol bleiben 75 — 82 pCt. eines weissen geschmeidigen Harzes ungelöst, das bei 50° weich wird, sich in heissem Benzin und Terpentinöl löst und die wesentlichen Eigenschaften der Gutta-Percha besitzt. Aus der heissen alkoholischen Lösung scheiden sich beim Erkalten weisse krystallinische Körner ab, die bei 160° anfangen zu schmelzen und bei 175°—180° ein wenig gefärbtes Oel bilden; sie sind in dem meisten Lösungsmitteln leicht löslich und krystallisiren bei freiwilliger Verdunstung der weingeistigen oder ätherischen Lösung in langen Blättchen.

In dem Alkohol ist nach dem Erkalten noch ein gelbes Harz gelöst, das bei 0° hart und bei 100°—110° vollkommen geschmolzen ist; es wird schon in der Kälte von Alkohol, Aether, Terpentinöl u. s. w. gelöst.

§. 1227. Bitumen und Asphalt. Man findet diese Erdharze auf dem todten Meere und in den meisten Ländern in der Nähe von Kohlenlagern, Sandlagern u. s. w. Sie besitzen eine schwarze und braune Farbe, sind bald fest, bald zähe, geben bei der Destillation ölige Producte und hinterlassen eine aufgeblähte glänzende Kohle und lösen sich theilweise in Alkohol, Aether, Terpentinöl u. s. w. — Aus dem Bitumen (von Bechelbronn) erhält man durch Destillation mit Wasser ein hellgelbes Oel, Petrolen, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich $C_{20}H_{32}$ ist; das spec. Gew. desselben ist 0,891, seine Dampfdichte 9,415 und der Siedepunkt liegt bei 280°. — Wird das Bitumen 48 Stunden auf 250° erhitzt, so entweicht das Petrolen und es bleibt ein schwarzer glänzender Rückstand, das Asphalten ($C_{20}H_{32}O_6$?); es besitzt einen muschligen Bruch, wird bei 300° weich und zersetzt sich ehe es schmilzt. — Bei trockner Destillation des Asphaltes erhält man ein Gemisch gelber Oele, die mit den aus dem Bernstein dargestellten grosse Aehnlichkeit besitzen. Sie fangen bei 90° an zu sieden, der Sie-

depunkt steigt aber allmälig auf 250°; in concentrirter Schwefelsäure löst sich ein Theil; das nicht Gelöste zeigt bei der Destillation dasselbe Steigen des Siedepunktes, wie das ursprüngliche Oel; das spec. Gew. nimmt mit dem Siedepunkte zu, während die procentische Zusammensetzung dieselbe bleibt ($n\text{C}_6\text{H}_{10}$).

§. 1228. Steinöl (Petroleum). Es quillt in vielen Ländern, — Persien, China, am caspischen Meere, Italien und andern Orten, — meistens zugleich mit Wasser aus dem Boden. In seinen Eigenschaften zeigt es grosse Aehnlichkeit mit dem Petrolen. Es löst sich nicht in Wasser, etwa in 8 Theilen Alkohol, leicht in Aether und den flüchtigen Oelen; in der Wärme löst es Phosphor, Schwefel und Jod; das spec. Gew. des Steinöls schwankt zwischen 0,75 und 0,87; es fängt schon bei 80° zu sieden an, der Siedepunkt steigt aber fortwährend und es bleibt zuletzt ein theerartiger Rückstand. Von Chlor und Brom und von heisser Schwefelsäure und Salpetersäure wird es angegriffen. Es ist sauerstofffrei. — Das rectificirte Steinöl benutzt man zum Aufbewahren des Kaliums, Natriums und ähnlicher Metalle.

§. 1229. Producte der trocknen Destillation des Holzes. — Die bei dieser Operation auftretenden Producte variiren sehr nach der Art des Holzes und nach der Temperatur, bei welcher sie ausgeführt wird. Sie sind theils gasförmig — Kohlenoxyd, Kohlensäure, Methylwasserstoff und Elayl — theils flüssig — Wasser, Holzgeist, Essigsäure, Essigsäure-Methyläther, Aceton, Kreosot, Benzin, Toluol, Xylol, Cumol u. s. w., — theils fest — Paraffin — und ausserdem wird noch ein Theer erhalten, der Ammoniak enthält, bei der Destillation mit Wasser flüchtige Oele giebt und eine harzige Masse zurücklässt, bei der Destillation für sich ein gelbgefärbtes Oel liefert. Dieses durch Destillation des Holztheers für sich zu Anfang gewonnene Oel ist leichter als Wasser, siedet zwischen 70° und 250° und besteht aus Essigsäure-Methyläther, Aceton, Holzgeist, Benzin, Toluol, Xylol, Cumol und sauerstoffhaltigen Oelen; das später kommende ist schwerer als Wasser und Kali entzieht demselben namentlich drei Verbindungen, Kreosot, Capnomor und ein Oel, welches durch Kali in Pyroxanthin verwandelt wird.

§. 1230. Kreosot. Holztheer wird der Destillation unterworfen, bis der Rückstand die Consistenz eines in der warmen Hand knetbaren Pechs hat, und das übergegangene Oel rectificirt, indem man nur den Theil desselben zur Darstellung des Kreosots benutzt, der schwerer als Wasser ist; man wäscht diesen mit Sodalösung, destillirt ihn wieder, löst den in Wasser untersinkenden Theil in Kalilauge von 1,12 spec. Gew., entfernt die darin unlöslichen Oele, kocht die kalische Lösung einige Zeit in einer offnen Schale, damit der Sauerstoff verharzend auf fremdartige Bestandtheile wirken kann und scheidet endlich das Kreosot durch verdünnte Schwefelsäure aus der alkalischen Lösung ab. Es ist so behandelt noch nicht hinlänglich rein, sondern muss noch mehrere Mal mit Kalilauge gekocht aus der Lösung mit Schwefelsäure abgeschieden und mit Wasser destillirt werden, bis es sich ohne Abscheidung ölartiger Stoffe in verdünnter Kalilauge und gewöhnlicher Essigsäure löst; von diesem Producte scheidet man durch fractionirte Destillation den zwischen 202° und 210° siedenden Theil, welcher reines Kreosot sein soll. — Durch das anhaltende Kochen mit Kali wird aber auch das Kreosot, wenn auch nur langsam verändert, weshalb die Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit bekannt ist ($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$?). — Es ist ein farbloses Oel, an der Luft sich zuweilen gelblich färbend, penetrant nach geräuchertem Fleische riechend und brennend schmeckend; das spec. Gew. ist 1,057 bis 1,076; der Siedepunkt liegt zwischen 202° und 210°; es verbrennt mit leuchtender Flamme. Das Kreosot löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, Schwefelkohlenstoff, Steinöl, Essigsäure, Essigäther, Kalilauge und concentrirtem Ammoniak; es löst Borsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Benzoesäure, Stearinsäure, Fette, Harze, Farbestoffe, viele Salze u. s. w. Von concentrirter Schwefelsäure wird es unter Wärmeentwickelung in eine eigenthümliche Säure, deren Barytsalz löslich ist, übergeführt. Concentrirte Salpetersäure

wirkt heftig ein und verwandelt es in eine braune harzige Masse, beim Kochen damit entsteht Oxalsäure. —

Die kalische Lösung bräunt sich nach einiger Zeit und verliert bei anhaltendem Kochen das Kreosot; bei Destillation mit weingeistigem Kali tritt Zersetzung ein; schmelzendes Kalihydrat und kaustischer Kalk zerstören es gleichfalls; bei Destillation mit letzterem geht ein angenehm riechendes Oel über. — Kalium entwickelt aus dem Kreosot Wasserstoff. Von Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird das Kreosot verharzt; Bleisuperoxyd wirkt nicht auf die essigsaure Lösung desselben ein. Chlor und Brom zersetzen das Kreosot, Jod löst sich darin mit brauner Farbe.

Bei Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in gelinder Wärme bläht sich die Masse bedeutend auf, entwickelt eine flüchtige zu Thränen reizende Substanz und setzt man die Behandlung mehrere Tage fort, so bleibt eine zähe mit gelben Blättchen gefüllte Masse; diese Blättchen bleiben zum grössten Theil in kaltem Alkohol ungelöst, während derselbe ein Harz und eine krystallisirende Substanz aufnimmt. Die ungelöst bleibenden Krystalle scheinen $C_8H_4Cl_4O_4$ zusammengesetzt zu sein; aus heissem Alkohol schiessen sie in gelben, glänzenden Blättchen an, lösen sich in Aether und kochender Essigsäure, nicht in Wasser und sublimiren zwischen 180° und 190°; von heisser Salpetersäure werden sie nicht angegriffen; in Alkalien lösen sie sich mit brauner Farbe. Wird schweflige Säure durch Wasser geleitet, in welchem die Krystalle vertheilt sind, so verwandeln sie sich in bräunliche Prismen, welche aus Aether umkrystallisirt lange violette Nadeln und blonde Prismen geben. Die von kaltem Alkohol gelöst werdenden Krystalle sind vielleicht $C_8H_5Cl_3O_4$ *) zusammengesetzt; sie sind in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether löslich und verhalten sich gegen Alkalien wie die ersteren.

Das Kreosot wird nicht von Bleizucker, aber von basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt; es reducirt Silber aus einer Höllensteinlösung und erzeugt auf frisch gefälltes Silberoxyd getropft eine Explosion.

Bringt man Kreosot auf die Haut, so zerstört es die Epidermis; Fische und Insecten sterben, wenn sie in eine wässrige Kreosotlösung gebracht werden. Frisches Fleisch nur eine halbe Stunde in eine Kreosotlösung getaucht, erhärtet nach einigen Tagen und nimmt den Geruch des geräucherten Fleisches an. Albuminlösung wird schnell von Kreosot coagulirt. —

§. 1231. Capnomor ($C_{20}H_{22}O_4$?). Es löst sich zugleich mit dem Kreosot, wenn der in Wasser untersinkende Theil des Holztheeröls mit Kalilauge geschüttelt wird; vielleicht entsteht es aus dem Kreosot durch Einwirkung dieses Lösungsmittels. Bei Destillation der kalischen Lösung geht es mit den Wasserdämpfen über; es ist ein farbloses eigenthümlich riechendes Oel, besitzt dasselbe spec. Gew. wie Wasser, siedet zwischen 180° und 208°, löst sich nicht in Wasser und Kalilauge, wird aber von letzterer bei Anwesenheit von Kreosot gelöst; von concentrirter Schwefelsäure wird es gelöst, von Salpetersäure zersetzt.

§. 1232. Pyroxanthin ($C_{10}H_8O_4$?). Von rohem Holzgeist werden etwa 15 pCt. abdestillirt und das Destillat wird nach der Sättigung mit Kalkhydrat wieder der Destillation unterworfen; es bleibt dabei das Pyroxanthin im Rückstande, dem es mit kochendem Alkokol entzogen wird. Lange, geruchlose, gelbe Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Weingeist, Aether und Essigsäure in der Wärme löslich, in kochendem Kali und Ammoniak kaum löslich sind; sie schmelzen bei 144° und können bei 134° in einem Luftstrome sublimirt werden. Von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salzsäure werden sie mit rother Farbe aufgenommen, durch Wasser theilweise verändert wieder gefällt; Salpetersäure und Chlor wirken zersetzend ein.

*) Die Verbindungen wären nach diesen Formeln homologe des Chloranils (§. 994) und Trichlorchinons (§. 993).

§. 1233. Destillationsproducte bituminöser Schiefer. Sie bestehen aus brennbaren Gasen und empyreumatischen Oelen, welche bei der Rectification zwischen 80° und 300° siedende Oele liefern. Bei der Analyse der zwischen 80° und 169° siedenden Oele ist für dieselben gleiche procentische Zusammensetzung ($n\,C\,H_2$) gefunden.

Wird der zwischen 80° und 150° siedende Theil der Oele mit concentrirter Salpetersäure gekocht, so erhält man in geringer Menge die Ampelinsäure, $C_7\,H_6\,O_6$ (isomerisch mit der Salzsäure); auch aus dem zwischen 130° und 160° siedenden Theil des Steinkohlenöls bildet sie sich bei gleicher Behandlung. — Beim Verdunsten der sauren Lösung setzen sich Pikrinsäure und Ampelinsäure ab, welche in Ammoniaksalze verwandelt und in dieser Form mit kaltem Alkohol getrennt werden, worin nur das ampelinsaure Salz löslich ist. Salpetersäure fällt sie aus dem Ammoniaksalz in weissen Flocken, die sich aus heissem Weingeist und Aether als krystallinisches Pulver abscheiden, in Wasser kaum löslich sind, bei 260° schmelzen und unzersetzt destilliren. — Aus einer Mischung des Ammoniaksalzes mit heisser Chlorcalciumlösung setzen sich beim Erkalten Krystalle ab.

Eine dem Kreosot ähnliche ölige Substanz, Ampelin ist in dem zwischen 200° und 280° siedenden Theile der flüchtigen Oele enthalten.

§. 1234. Destillationsproducte des Steinkohlentheers. Die meisten derselben sind schon früher ausführlich durchgenommen oder werden es noch im Folgenden. Man hat aus diesen Destillationsproducten schon abgeschieden das Phenylalkohol und Kressylalkohol, das Anilin, Picolin, Leukolin, die Pyrrolbasen, das Benzin, Toluol, Cumol, Naphtalin, Paranaphtalin, Chrysen und Pyren.

Paranaphtalin $C_{15}\,H_{12}$ (?). Der zur Darstellung des Naphtalins dienende Theil des Destillationsproductes aus Steinkohlentheer wird auf — 10° abgekühlt, die Krystallmasse abgepresst und mit Alkohol behandelt, welche das Paranaphtalin ungelöst lässt. — Das Paranaphtalin sublimirt in Blättchen, schmilzt bei 180°, siedet über 300° und die Dampfdichte ist 6,741; in Wasser ist es nicht, in Alkohol kaum, in Terpentinöl ziemlich löslich. — Bei lang dauernder Einwirkung des Chlors wird es in $C_{15}H_{10}Cl_2$ verwandelt, welche Verbindung aus Aether in langen, gelblichen Blättchen krystallisirt. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Wärme mit grüner Farbe. — Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht zuerst $C_{15}\,H_{10}\,(NO_4)_2$, das aus Aether mit langen gelben Nadeln krystallisirt; wird das Paranaphtalin bis zur Lösung mit Salpetersäure gekocht, so setzen sich feine Nadeln ab, wahrscheinlich $C_{15}\,H_9\,(NO_4)O_4$ zusammengesetzt.

Chrysen ($n\,C_6\,H_4$). Bei der Destillation des Steinkohlentheers gehen zuletzt gelbe oder röthliche, weiche Producte über, die sich zum Theil im Halse der Retorte condensiren; zieht man diese mit Aether aus, so werden Pyren und Oele gelöst, während Chrysen zurückbleibt. — Es ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, in Wasser und Alkohol nicht, in Aether kaum, am besten in kochendem Terpentinöl löslich, schmilzt bei 230°—235°, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und zersetzt sich theilweise bei der Destillation. — Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Chrysen in der Siedhitze in eine rothe, pulverige Nitroverbindung [$C_6\,H_3\,(NO_4)$], welche kaum von Alkohol und Aether gelöst wird.

Pyren ($C_{15}\,H_{12}$?). Es scheidet sich aus der ätherischen Lösung (siehe oben), wenn dieselbe in eine Kältemischung gestellt wird. Aus heissem Weingeist krystallisirt es in mikroscopischen Nadeln, ist wenig in Weingeist und Aether, nicht in Wasser löslich, schmilzt zwischen 170° und 180° und erstarrt krystallinisch, verflüchtigt sich in höherer Temperatur unzersetzt, wird von Schwefelsäure verkohlt und von heisser Salpetersäure in eine harzige Masse, Nitropyren ($C_{15}\,H_{10}(NO_4)_2$ übergeführt.

§. 1233. Metanaphtalin. Dieser mit dem Naphtalin isomerische Kohlenstoff ist unter den zuletzt übergehenden Destillationsproducten des Terpentinharzes (§. 1169) enthalten; man bekommt ihn durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus

Alkohol in farblosen Blättchen, die sich fett anfühlen lassen, schwach nach Wachs riechen, bei 70⁰ schmelzen und bei 325⁰ sieden, sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in kochendem Alkohol, in Aether, Steinöl, Terpentinöl u. s. w. lösen. — Concentrirte Schwefelsäure verkohlt das Metanaphtalin in der Wärme, kochende Salpetersäure verwandelt es in eine harzige Masse und Chlor führt die geschmolzene Substanz ebenfalls in ein Harz über.

Flüchtige Oele.

§. 1234. Ausser den schon früher (§. 1170 — 1190) beschriebenen mit dem Terpentinöl isomerischen Kohlenwasserstoffen und vielen sauerstoffhaltigen näher untersuchten flüchtigen Oelen, die deshalb schon in das System eingereiht werden konnten, giebt es eine Menge andere derartige Verbindungen, über deren chemische Constitution die bisherigen Untersuchungen noch wenig Licht verbreiteten.

§. 1235. Absinthöl ($C_{10}H_{16}O_2$). Das durch Destillation von Artemisia Absinthium gewonnene grüne Oel wird zur Reinigung mehrere Mal über Kalk rectificirt und nur der zwischen 200⁰ und 205⁰ siedende Theil gesammelt. Es besitzt ein spec. Gew. von 0,973, siedet bei 205⁰ und die Dampfdichte ist 5,3; es lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Es wird nicht von Kalilauge, dagegen von erhitztem Natronkalk zersetzt; Salpetersäure wirkt heftig ein; bei mehrmaliger Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$.

§. 1236. Asarumöl. Der weingeistige Auszug der Wurzel von Asarum europaeum enthält ein flüchtiges Oel und einen camphorartigen Stoff, das Asaron. — Das Oel ist nach der Rectification über Kalk gelblich, riecht dem Valerianöl ähnlich, ist leichter als Wasser und hält noch viel Asaron gelöst.

§. 1237. Cajeputöl ($C_{10}H_{18}O_2$). Es wird durch Destillation der Blätter von Melaleuca minor, eines auf den Molukken wachsenden Baumes gewonnen und ist grün, leichtflüssig, besitzt ein spec. Gew. von 0,92, riecht stark camphorartig und siedet zwischen 173⁰ und 175⁰.

§. 1238. Oel von Osmitopsis astericoides, einer in der Umgegend der Capstadt wachsenden Pflanze, ist grüngelblich, besitzt einen penetranten an Camphor und Cajeputöl erinnernden Geruch, fängt an zu sieden bei 130⁰, der Siedepunkt steigt aber allmälig auf 208⁰ und der grösste Theil geht zwischen 176⁰—188⁰ über; das zwischen 178⁰ und 182⁰ Siedende ist $C_{10}H_{18}O_2$ zusammengesetzt.

§. 1239. Camillenöl ($C_{10}H_{16}O_2$?) Blaues, bei 0⁰ dickflüssig werdendes Oel, das aus den Blumen von Matricaria Chamomilla dargestellt wird; es besitzt den Geruch der Blumen im ausgezeichneten Grade.

§. 1240. Cascarillaöl, von Croton eleuteria abstammend, besteht aus wenigstens 2 Oelen, von welchen das bei Destillation mit Wasser zuerst übergehende farblose Oel sauerstofffrei zu sein scheint; das zuletzt kommende ist gelblich und enthält Sauerstoff.

§. 1241. Cedernöl. Die aus dem Cedernholze gewonnene weiche, krystallinische Masse ist ein Gemenge eines flüssigen Kohlenwasserstoffs, Cedren, $C_{15}H_{24}$, und einer festen, camphorartigen Substanz, $C_{15}H_{26}O_2$. — Diese wird durch Auspressen von dem flüchtigen Theil befreit und aus Weingeist umkrystallisirt, woraus sie in seidenglänzenden Nadeln anschiesst; sie riecht eigenthümlich aromatisch, schmilzt bei 74°, siedet bei 282° und die Dampfdichte ist 8,4; in Wasser ist sie kaum, in heissem Alkohol leicht löslich. Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt wird sie in Cedren und Wasser zerlegt, mit Phosphorchlorid entsteht eine aromatisch riechende Substanz. — Das Cedren riecht eigenthümlich aromatisch und siedet bei 237°; die Dampfdichte ist 7,9, das spec. Gew. 0,984.

§. 1242. Macisöl. Das aus den Muscatblumen gewonnene Oel ist ein Gemenge eines leichten Oels und einer camphorartigen Substanz. Diese ($C_{16}H_{32}O_{10}$?) ist schwerer als Wasser, schmilzt unter 100°, sublimirt bei 112° langsam in Nadeln, löst sich leicht in kochendem Wasser, in Alkohol, Aether, Kalilauge und Salpetersäure, wird von concentrirter Schwefelsäure schön roth gefärbt und geht mit Salzsäuregas eine Verbindung ein.

§. 1243. Pfeffermünzöl. Aus Mentha piperita wird ein Oel gewonnen, aus dem sich in der Kälte Krystalle von Menthencamphor absetzen. Der flüssig bleibende Theil ist noch wenig bekannt.

Der Menthencamphor, $C_{10}H_{20}O_2$, krystallisirt in farblosen Prismen, schmilzt bei 25°, siedet bei 208° und verflüchtigt sich unzersetzt; die Dampfdichte ist 5,82; in Wasser ist er wenig, in Holzgeist, Weingeist, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht, in Terpentinöl schwerer löslich. Er absorbirt Salzsäuregas, wird durch Salpetersäure in eine eigenthümliche Säure verwandelt, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe und beim Erwärmen dieser Lösung im Wasserbade bilden sich etwas Menthen und eine eigenthümliche Säure. Mit wasserfreier Phosphorsäure entsteht Menthen:

$$\underset{\text{Menthencamphor.}}{C_{10}H_{20}O_2} = \underset{\text{Menthen.}}{C_{10}H_{18}} + 2\,HO.$$

Chlor erzeugt Substitutionsproducte. Phosphorchlorid wirkt heftig auf ihn ein und bei der Destillation geht ein gelbliches nach Muscatblumen riechendes Oel über, das leichter als Wasser und etwas löslich in demselben, reichlicher in Alkohol löslich ist; es siedet bei etwa 204°, wobei aber Zersetzung eintritt; von Kalium wird es leicht zerlegt, kochende weingeistige Kalilösung lässt es unverändert; die Zusammensetzung dieser Verbindung ist $C_{10}H_{19}Cl$.

Kali greift den Menthencamphor nicht an.

Menthen $C_{10}H_{18}$. Zu geschmolzenem Menthencamphor fügt man in kleinen Portionen überschüssige wasserfreie Phosphorsäure und destillirt. — Das Menthen ist ein leicht bewegliches, angenehm riechendes Liquidum, von 0,851 spec. Gew.; es ist unlöslich in Wasser, siedet bei 163° und die Dampfdichte ist 4,95. — Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte nicht angegriffen, Salpetersäure verwandelt es in eine ölige Säure, Chlor bildet damit Substitutionsproducte. — Wird trocknes Chlor so lange eingeleitet, als noch Salzsäuregas entweicht, so entsteht Quintichlormenthen $C_{10}H_{13}Cl_5$, eine gelbe syrupdicke Flüssigkeit, die sich in Weingeist, Holzgeist, Aether und Terpentinöl löst.

§. 1144. Sassafrasöl. Es wird aus Laurus Sassafras bereitet und ist frisch bereitet farblos, wird aber mit der Zeit gelb oder roth; es fängt schon an zu sieden bei 115°, der Siedepunkt steigt aber rasch auf 228° und bleibt dann constant, bis der grösste Theil übergegangen ist. Wird es in eine Kälte-Mischung von Kochsalz, salpetersaurem Ammoniak und Schnee gestellt, so setzen sich Krystalle von Sassafrascamphor $C_{10}H_{10}O_4$ ab; diese schmelzen leicht, erstarren wieder bei + 7°,5, sind wenig in Wasser, leicht in absolutem Alkohol löslich; ihre Dampfdichte ist 5,90.

Das Sassafrasöl wird lebhaft von Brom angegriffen, es entwickelt sich Bromwasserstoff und sobald diese Entwicklung aufhört, erstarrt das Ganze zu einer krystallinischen Masse $C_{10} H_2 Br_8 O_4$. — Chlor bildet eine dicke Masse, die mit Kalkmilch neutralisirt etwas gewöhnlichen Camphor liefert.

Von Kalium, Chlorzink, wasserfreier Phosphorsäure und chromsaurem Kali und Schwefelsäure soll es nicht angegriffen werden, Schwefelsäureanhydrid erhitzt sich damit häufig bis zur Entflammung, verdünnte Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure, rauchende entzündet das Oel. Mit Phosphorchlorid entsteht ein bei 238° siedendes öliges Liquidum, zugleich treten Salzsäure und Phosphoroxychlorid auf. Beim Einleiten von schwefliger Säure wird ein Theil des Oels zersetzt.

§. 1245. Wurmsamenöl. Der Wurmsamen (Semen Cynae) giebt bei der Destillation mit Wasser ein Oel, welches aus einem bei 175° siedendem und einer geringen Menge eines weniger flüchtigen Oels besteht. — Ersteres wird durch Destillation über Kalihydrat gereinigt, riecht dann angenehmer als das rohe Oel, besitzt ein spec. Gew. von 0,919; mischt sich mit concentrirter Schwefelsäure unter Wärmeentwickelung und Zersetzung, wird von Salpetersäure verharzt und vereinigt sich mit Salzsäure zu zerfliesslichen Krystallen. Die Zusammensetzung ist $C_{12} H_{20} O_2$.

Durch Destillation des Wurmsamenöls mit wasserfreier Phosphorsäure entsteht ein Kohlenwasserstoff, Cynen $C_{12} H_{18}$ der leichtflüssig, farblos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether ist und bei 173° — 175° siedet; concentrirte Schwefelsäure lässt ihn unverändert, rauchende Schwefelsäure löst ihn.

§. 1246. Thujaöl aus Thuja occidentalis besteht aus wenigstens zwei sauerstoffhaltigen Oelen; es ist farblos, schwerer als Wasser, fängt an zu sieden bei 190°, der Siedepunkt steigt allmälig auf 206°; an der Luft färbt es sich gelb; Kalihydrat färbt es braun und bei der Destillation der Mischung geht ein Theil unzersetzt über, während ein andrer Theil verharzt wird; behandelt man diesen Rückstand mit Wasser, so bleibt ein Harz ungelöst und aus der alkalischen Lösung scheidet Schwefelsäure Carvacrol (§. 1073) ab. Jod entwickelt aus dem Thujaöl in der Wärme Jodwasserstoff und bei der Destillation geht anfangs ein farbloses Oel (Thujon, zwischen 165° und 175° siedend) über und später ein dickes, dunkel gefärbtes Oel.

§. 1247. Rosenöl. Man stellt es in Persien und Indien aus mehreren stark riechenden Rosen dar. Es ist gelblich, scheidet in der Kälte farblose, glänzende Blättchen ab, wird bei 28°—30° wieder flüssig, besitzt ein spec. Gew. von 0,87, riecht in geringer Menge angenehm nach Rosen, in grösserer unangenehm und betäubend. — Das Rosenöl enthält einen festen Kohlenwasserstoff ($C_n H_{2n}$) und ein sauerstoffhaltiges Oel. — Beim Vermischen des Rosenöls mit Weingeist scheidet sich der feste Kohlenwasserstoff ab; er besteht aus in Weingeist wenig, in Aether und den flüchtigen Oelen leicht löslichen Blättchen, die bei 35° schmelzen und zwischen 280° und 300° sieden; von Kali und Essigsäure wird er gelöst, von Salzsäure und Salpetersäure nur wenig angegriffen.

§. 1248. Einige flüchtige Oele sind chemisch noch weniger untersucht als die vorhin genannten:

Calmusöl von Acorus Calamus,

Geraniumöl von Pelargonium capitatum, P. roseum und P. odoratissimum.

Dahlienöl von den Wurzelknollen der Dahlia pinnata.

Lavendelöl von Lavandula spica und Spieköl von Spica latifolia.

Matricariaöl von Matricaria Parthenium.

Jasminöl von Jasminum officinale.

Origanumöl von Origanum vulgare und **Majoranöl** von Origanum majorana.

Pappelöl von Populus nigra.

Rosmarinöl von Rosmarinus officinalis.

Salbeiöl von Salvia officinalis u. s. w.

Gruppe der Kohlenhydrate.

§. 1249. Die zu dieser Gruppe gehörenden Verbindungen sind indifferent und enthalten Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniss, in welchem sie Wasser bilden. Die wichtigsten derselben sind:

Cellulose	$C_6 H_{10} O_{10}$.
Stärke	$C_6 H_{10} O_{10}$.
Dextrin	$C_6 H_{10} O_{10}$.
Gummi	$C_{12} H_{22} O_{22}$.
Rohrzucker	$C_{12} H_{22} O_{22}$.
Traubenzucker	$C_6 H_{12} O_{12}$.
Milchzucker	$C_{12} H_{22} O_{22}$.
Melitose	$C_6 H_{12} O_{12}$.

Einige dieser Substanzen gehören zu den wichtigsten Verbindungen des Pflanzenreichs und kommen auch in einigen Thieren niederer Ordnung vor. Keine derselben ist unzersetzt flüchtig; alle geben beim Schmelzen mit Kalihydrat Essigsäure und Propionsäure, bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salpetersäure Oxalsäure, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Traubenzucker; bei anhaltendem Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien werden sie in Humuskörper übergeführt. — Die chemische Constitution der Kohlenhydrate ist noch unbekannt.

Cellulose $C_6 H_{10} O_{10}$.

§. 1250. Sie ist das Material, aus welchem die Zellenwände sämmtlicher Pflanzen bestehen, und ist in einigen Thieren niederer Ordnung, den Ascidien, aufgefunden. In den Pflanzen kommt die Cellulose zugleich mit fremdartigen Stoffen, den sogenannten **incrustirenden Substanzen** vor, die theils in der Zelle abgelagert sind, theils die Zellenwände durchdringen und welche die mannigfaltigen Cohäsionsverhältnisse der Cellulose in den verschiedenen Pflanzen bedingen.

Zur Reindarstellung der Cellulose wendet man am bequemsten Leinwand, Baumwolle oder Hollundermark an, die man nach einander mit Wasser und sehr verdünnter Kalilauge auskocht, dann mit Chlorwasser behandelt und darauf wieder mit verdünnter Essigsäure, Alkohol, Aether und Wasser auskocht und endlich bei 100° trocknet.

Die Cellulose ist amorph, weiss, besitzt je nach ihrer Abstammung verschiedene Cohäsion, hat ein spec. Gew. von 1,525 und löst sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether, den Oelen und verdünnten Säuren und kaum in den verdünnten Alkalien.

An der Luft ist die reine Cellulose unveränderlich; in Berührung mit stickstoffhaltigen Substanzen, wie sie in den Pflanzen vorkommt, wird sie erst in Humuskörper, zuletzt in Kohlensäure und Wasser übergeführt.

Wird die Cellulose mit tropfenweis hinzufügter concentrirter Schwefelsäure gerieben, so erhält man eine nicht gefärbte dicke Masse; kocht man dieselbe nach dem Verdünnen mit Wasser, so entsteht Traubenzucker. Bei Behandlung der Cellulose mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich auch Holzschwefelsäure (§. 1252). Concentrirte Phosphorsäure schwärzt in der Kälte die Cellulose ebenfalls nicht. — Taucht man Filtrirpapier etwa $\frac{1}{2}$ Minute in englische Schwefelsäure, wäscht dann mit Wasser und bringt es darauf mit etwas verdünntem Ammoniak zusammen, so lässt es sich weich und fettig wie eine thierische Membran anfühlen.

Kocht man Leinwand mit mässig verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure, so wird sie in eine dem Stärkekleister ähnliche Masse verwandelt; beim Kochen mit concentrirter Salzsäure zerfällt sie in ein weisses Pulver; in beiden Fällen ändert sich die Zusammensetzung nicht.

Sehr concentrirte Salpetersäure oder eine Mischung derselben mit concentrirter Schwefelsäure bildet mit der Cellulose Nitroverbindungen.

Von Fluorbor wird sie sogleich geschwärzt.

Chlor oder unterchlorigsaure Salze zerstören bei Gegenwart von Wasser die Cellulose unter Entwicklung von Kohlensäure.

Jod bewirkt eine blaue Färbung der Cellulose, wenn dieselbe mit concentrirter Schwefelsäure oder Kalilauge behandelt war.

Kalilauge bläht in der Kälte und Wärme die Cellulose nur auf; wird sie dagegen mit Kalihydrat erhitzt, so entwickelt sich Wasserstoff, Holzgeist destillirt über und der Rückstand enthält ameisensaures, essigsaures und kohlensaures Salz oder oxalsaures Salz.

Nur die Cellulose ganz junger Pflanzen wird von Menschen verdaut; später wird sie unverdaulich und geht mit den Faeces ab.

Nitroverbindungen der Cellulose.

§. 1251. Pyroxlin, Schiessbaumwolle. $C_6\,H_8\,(NO_4)_2\,O_{10}$ und $C_6\,H_7\,(NO_4)_3\,O_{10}$. — Wird Cellulose in Berührung mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. oder mit einem Gemisch dieser Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure gebracht, so entstehen Producte, welche für 2 oder 3 Aeq. H, 2 oder 3 Aeq. NO_4 enthalten und die sich durch ihre leichte Entzündlichkeit und die Heftigkeit, mit welcher sie verbrennen, auszeichnen. Da Baumwolle (und Leinwand) wegen ihrer Structur

am leichtesten von der Säure vollständig metamorphisirt wird, so wendet man diese am häufigsten zur Darstellung des Präparats an.

Baumwolle wird 10 — 15 Minuten in Salpetersäure von der angegebenen Concentration getaucht, dann mit vielem Wasser ausgewaschen und bei einer Temperatur unter 100⁰ getrocknet. — Vortheilhafter lässt man die Baumwolle einige Minuten in einem Gemisch von 1 Thl. Salpetersäure und 2 Thln. Schwefelsäure liegen und verfährt dann mit derselben auf gleiche Weise. Das Säuregemisch kann mehrere Male zur Darstellung der Schiessbaumwolle dienen, doch muss zuweilen etwas concentrirte Schwefelsäure nachgegossen werden, weil sich bei der Reaction Wasser bildet und die Säure dadurch verdünnt wird. — Man rührt 1 Thl. Baumwolle etwa 10 Minuten in einem Brei aus 20 Thl. gepulvertem Salpeter und 30 Thl. Schwefelsäure anhaltend um, wäscht das Präparat mit vielem Wasser und trocknet es.

Wird die Baumwolle in eine Trinitroverbindung übergeführt, so müssen aus 100 Thl. 185 Thl. Schiessbaumwolle bei Verwandlung in eine Binitroverbindung, dagegen aus 100 Thl. nur 155 Thl. Schiessbaumwolle entstehen. Die Versuche haben zwischen 155 und 185 liegende Zahlen ergeben.

Die Schiessbaumwolle lässt sich im Ansehen kaum von gewöhnlicher Baumwolle unterscheiden; sie explodirt aber beim Daraufschlagen mit einem harten Körper und in höherer Temperatur; zuweilen findet diese Explosion schon unter 100⁰ statt, z. B. im Luftstrom; in verschlossenen Gefässen dagegen kann sie ohne Eintreten derselben bis auf 180⁰ erhitzt werden; auf Schiesspulver verpufft entzündet sie dasselbe nicht. Die beim Verbrennen der Schiessbaumwolle auftretenden Gase sind Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserdampf, Stickoxyd, Stickstoff und andre brennbare Gase.

Die trockne Schiessbaumwolle zersetzt sich langsam bei 100⁰ und verliert an Gewicht; in feuchtem Zustande findet dieses schon unter 100⁰ statt. In Wasser, Alkohol, Essigsäure und kalter Salpetersäure ist sie unlöslich, bei 80⁰—90⁰ löst sie sich in concentrirter Salpetersäure; Schwefelsäure fällt aus dieser Lösung Flocken von Schiessbaumwolle, Wasser eine bitter schmeckende, in Alkohol lösliche Substanz. — Concentrirte Schwefelsäure löst die Schiessbaumwolle schwierig, bei 100⁰ tritt Bräunung ein. —

Die noch feuchte Schiessbaumwolle wird von Kalilauge in der Kälte langsam, bei 60⁰ leichter gelöst; Essigsäure entwickelt aus der Lösung Stickoxyd, Bleizucker bringt in derselben einen Niederschlag hervor, der Weinsäure zu enthalten scheint.

Eisenchlorür färbt sich dunkler, wenn es bei 100⁰ mit Schiessbaumwolle digerirt wird, entwickelt Stickoxyd und regenerirt gewöhnliche Baumwolle.

Fluorbor wird langsam von der Schiessbaumwolle absorbirt; enthält letztere Baumwolle beigemengt, so tritt Explosion ein.

Die Schiessbaumwolle löst sich in Essigsäure-Aethyläther, Essigsäure-Methyläther, Aceton und in Alkohol haltendem Aether. Die Auflösung in letzterem, Collodion genannt, wendet man in der Chirurgie, Photographie, zur Verfertigung kleiner Luftballons u. s. w. an; aber nicht jede Schiessbaumwolle löst sich in Alkohol und Aether, sondern sie muss zur Darstellung des Collodions auf gewisse Weise bereitet sein. In das noch etwa 50⁰ warme Gemisch von 20 Thl. Salpeter und 31 Thl. Schwefelsäure (1,83 spec. Gew.) bringt man 1 Thl. Baumwolle und lässt 24 Stunden

oder besser 5 bis 6 Tage stehen, wäscht das Product erst mit kaltem, darauf mit heissem Wasser und löst es nach dem Abpressen zwischen Papier in käuflichem Aether. — Die Schiessbaumwolle soll immer löslich sein, wenn sie mit einem noch warmem Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure bereitet wird und die unlösliche Schiessbaumwolle soll durch das Eintauchen in ein solches löslich werden.

Das Collodion ist eine dicke, durchsichtige Flüssigkeit, die auf eine Fläche ausgestrichen den Aether rasch verdunsten lässt und eine feste, durchsichtige, für Wasser undurchdringliche Haut hinterlässt.

Die Schiessbaumwolle wird zum Sprengen benutzt und man hat versucht sie statt des Schiesspulvers in Feuerwaffen anzuwenden. — Obgleich die Schiessbaumwolle die Kugel mit derselben Kraft fortschleudert, wie das vierfache Gewicht Schiesspulver, so hat sie doch die Stelle des letzteren bis jetzt nicht ersetzen können: ihre Darstellung ist mit zu grosser Gefahr verbunden, sie zersetzt sich beim Aufbewahren und verliert an Wirksamkeit, sie verbrennt zu momentan und zerschmettert deshalb leicht die Waffe und ist endlich nicht so billig als das Schiesspulver.

§. 1252. **Holzschwefelsäure.** Baumwolle wird mit concentrirter Schwefelsäure gerieben, bis eine syrupartige Masse entstanden ist, die man unter Vermeidung zu starker Erhitzung mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt, filtrirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die von Schwefelblei getrennte Flüssigkeit wird concentrirt und mit einer Mischung von Alkohol und Aether die Holzschwefelsäure gefällt.

Sie ist eine syrupartige Masse, die nur zuweilen Spuren von Krystallisation zeigt, stark sauer schmeckt, sehr zerfliesslich ist, sich aber nicht in Alkohol und Aether löst. Die wässrige Lösung zersetzt sich in der Wärme leicht in Schwefelsäure und Dextrin.

Das Baryt-, Kalk- und Bleisalz sind gummiartig und liefern bei der Destillation Kohlenoxyd und eine die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit.

Stärke $\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_{10}$.

§. 1253. Sie findet sich sehr verbreitet in den Zellen der Pflanzen, im Marke der Bäume (Palmen), in den Samen (Getreidearten, Samen der Leguminosen, Kastanien, Eicheln), den Wurzeln, Zwiebeln und Knollen. Den Gehalt einiger Substanzen an Stärke zeigt folgende Tabelle:

Weizenmehl	65 — 67 pCt.
Roggenmehl	55 — 61 „
Gerste	38 — 42 „
Mais	65 pCt.
Reis	85 „
Buchweizen	43 „
Bohnen	37 „
Erbsen	38 „
Kartoffeln (lufttrocken)	23 „

Zerriebene Kartoffeln werden auf einem Siebe unter fortwährend zufliessendem Wasser aufgerührt; aus dem ablaufenden Wasser setzt sich die Stärke bald als eine ziemlich zusammenhängende Masse zu Boden, von welcher man die überstehende Flüssigkeit abgiesst und durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Wasser fremdartige Beimengungen entfernt. — Mit Wasser zu einem Teige geknetetes Weizenmehl unterwirft man derselben Operation. — Man lässt auch zuweilen die Weizenkörner in Wasser quellen, zerdrückt sie und bringt die Masse

durch etwas Sauerteig in Gährung, wobei sich Milchsäure und Essigsäure bilden und den Kleber lösen; das Stärkemehl wird nicht angegriffen und kann auf einem Siebe abgewaschen werden. — Um die Stärke vollkommen rein zu erhalten, kocht man sie mit Weingeist, dem 0,1 pCt. Kali zugesetzt ist und wäscht sie mit Alkohol und Wasser aus.

Unter dem Mikroscop erscheint die Stärke in kleinen, runden, ovalen, länglichen u. s. w. Körnchen von 0,185 Mm. bis 0,082 Mm. Länge. Am grössten sind die Stärkemehlkörnchen der Kartoffeln, 0,185 Mm., am kleinsten die von Chenopodium quinoa 0,002 Mm.; die der Getreidearten sind etwa 0,045 Mm. lang. Sie besteht aus concentrisch übereinander gelagerten Schichten, die dann besonders deutlich sichtbar werden, wenn man die Stärke auf 200° erwärmt und mit Wasser befeuchtet, wodurch die Körnchen bedeutend aufschwellen.

Die Stärke ist weiss, nicht krystallisirbar, geruchlos und geschmacklos, verändert sich nicht an der Luft, besitzt ein spec. Gew. von 1,53, löst sich nicht in Weingeist, Aether und in kaltem Wasser.

Bei gewöhnlicher Temperatur hält die Stärke immer Wasser mechanisch eingeschlossen (12—18 pCt.), das bei 100° im Vacuum vollständig entweicht; bei 160° (200°) wird sie in Dextrin (§. 1259) übergeführt und löslich in Wasser; bei trockner Destillation liefert sie dieselben Producte wie der Zucker.

Mit Wasser von 72° quillt sie bedeutend auf und bildet sogenannten Kleister; im Kleister befindet sich die Stärke nur im fein vertheilten Zustande, nicht in Lösung, denn lässt man denselben gefrieren, so scheidet sie sich in Form feiner Häutchen wieder ab. Der Kleister verwandelt sich bei 160° — 180° in Dextrin und dann in Zucker; an der Luft wird er sauer unter Bildung von Milchsäure.

Verdünnte Säuren führen die Stärke schon in der Kälte in Kleister über, in höherer Temperatur bilden sich Dextrin und Zucker. Dieselbe Umwandlung in Dextrin und Zucker erleidet sie durch die Diastase — — eine eigenthümliche eiweissartige Substanz, die sich beim Keimen der Getreidearten bildet, — und durch andere wie Fermente wirkende Stoffe, wie Galle, Blutserum, saurer Harn, Speichel, Magensaft, u. s. w. — Auch die Alkalien verwandeln die Stärke in der Kälte in Kleister.

Concentrirte Schwefelsäure bildet mit der Stärke beim Zusammenreiben in der Kälte eine eigenthümliche Säure (Stärkeschwefelsäure); beim Erhitzen tritt Verkohlung ein.

Von concentrirter Salpetersäure wird die Stärke in der Kälte gelöst und Wasser fällt eine Nitroverbindung (Xyloidin). Bei Erhitzen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Bei der Destillation mit Salzsäure und Braunstein gehen unter andern Producten Chloral (§. 226) und fünffach Chloraceton (§. 237) über.

Brom färbt die Stärkekörner und den Stärkekleister gelb. Jod färbt die Körner weinroth und blauschwarz; zerreibt man Kartoffelstärke mit kaltem Wasser, so färbt sich das Filtrat mit Jod blau; die Stärkekörnchen aus Getreide sind so klein, dass sie beim Reiben nicht zerrissen werden und das Filtrat deshalb mit Jod keine Färbung hervorbringt; Stärkekleister wird durch Jod intensiv blau gefärbt.

Die hiebei entstehende Jodstärke scheint keine chemische Verbindung der beiden Stoffe zu sein, sondern das Jod hat sich auf der Stärke nur abgelagert.

Beim Kochen verschwindet die blaue Farbe, kommt aber beim Erkalten wieder zum Vorscheine; durch anhaltendes Kochen kann das Jod vollständig verflüchtigt werden. Die blaue Farbe der Jodstärke verschwindet ebenfalls durch Alkohol, Kali, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Chlor, Salpetersäure u. s. w.

Stärke absorbirt in der Kälte langsam Fluorbor und wird flüssig.

Zur Ernährung ist die Stärke von grosser Wichtigkeit und sie ist ein Hauptbestandtheil vieler aus dem Pflanzenreich stammenden Nahrungsmittel; Stärkekleister wird zum Verdicken der Farben, zum Appretiren der Zeuge, zur Darstellung von Dextrin, Zucker und Branntwein angewandt.

§. 1254. Stärkeschwefelsäure ($C_{12}H_{24}S_2O_{30}$?). Sie bildet sich bei Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Stärke, die Zusammensetzung des Products ist aber nach der Dauer der Einwirkung verschieden. Man verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Kalk, Baryt oder Bleioxyd und verdunstet das Filtrat bei möglichst niedriger Temperatur.

Das Barytsalz ($C_{12}H_{23}BaS_2O_{30}$?) zersetzt sich leicht beim Verdunsten seiner Lösung.

Das Kalksalz ($C_{12}H_{23}CaS_2O_{30}$?) wird nach der Concentration seiner Lösung im Wasserbade mit Weingeist gefällt; das trockne Salz bläht sich bei 100°, ohne sich zu zersetzen, bedeutend auf.

Das Bleisalz ist zusammengesetzt $C_{12}H_{23}PbS_2O_{30} + 2$ aq.

§. 1255. Xyloidin $C_6H_9(NO_4)O_{10}$. Stärke löst sich ohne Gasentwickelung in Salpetersäure von 1,5 spec. Gew., und auf sofortigen Zusatz von Wasser fällt das Xyloidin als weisses, körniges Pulver. Lässt man die Lösung der Stärke in der Salpetersäure längere Zeit stehen, so bringt Wasser fast keinen Niederschlag mehr hervor und es hat sich eine zerfliessliche Säure gebildet.

Das Xyloidin ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in concentrirter Salpetersäure, explodirt durch den Schlag, verbrennt bei 180° mit Heftigkeit unter Rücklassung von Kohle und wird von Eisenoxydulsalzen wieder in die Verbindung $C_6H_{10}O_{10}$ verwandelt.

§. 1256. Inulin. (Helenin, Dahlin) $C_6H_{10}O_{10}$ (?). Es findet sich in den Wurzelknollen der Dahlien, in den Erdäpfeln, in den Cichorienwurzeln u. s. w. Man stellt es aus diesen Wurzeln wie die Stärke durch Auswaschen mit kaltem Wasser, oder auch durch Auskochen mit Wasser dar. In letzterem Falle verdunstet man den heiss colirten Auszug zur Syrupsconsistenz und lässt erkalten, wobei sich das Inulin absetzt.

Zartes, weisses, der Stärke ähnliches Pulver, ohne Geschmack, kaum in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser löslich, ohne damit einen Kleister zu bilden; die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab; in Alkohol ist es unlöslich.

Bei anhaltendem Kochen mit Wasser geht das Inulin in nichtkrystallisirbaren, gährungsfähigen Zucker über, (der vom Traubenzucker verschieden zu sein scheint und die Polarisationsebene weiter nach links ablenkt als dieser); verdünnte Schwefelsäure beschleunigt diese Umwandlung, Diastase ist dagegen ohne Einfluss.

Das trockne Inulin schmilzt über 100° und wird sehr löslich in kaltem Wasser (Pyrinulin); bei trockner Destillation liefert es Essigsäure, aber keine ölige Producte, auf glühende Kohlen geworfen riecht es wie verbrannter Zucker.

Von kalter Kalilauge wird das Inulin gelöst, durch Säuren wird es gefällt.

Barytwasser, mit Ammoniak versetztes essigsaures Bleioxyd fällt die Inulinlösung; Kupfer- und Silbersalze werden von der heissen und mit Ammoniak versetzten Inulinlösung reducirt, wobei Ameisensäure entsteht. Kalte concentrirte Salpetersäure löst das Inulin, Wasser fällt jedoch kein Xyloidin; beim Kochen mit der Säure bildet sich Oxalsäure. Jod färbt das Inulin gelb.

§. 1257. **Lichenin** (Moosstärke) $\mathrm{C_6 H_{10} O_{10}}$. Es kommt im isländischen Moos und verschiedenen Lichenarten vor. Isländisches Moos extrahirt man so lange mit kaltem Wasser, dem etwas Soda zugefügt ist, als der Auszug noch bitter schmeckt; darauf wird mit Wasser ausgekocht und die aus der heiss colirten Flüssigkeit beim Erkalten sich abscheidende Gallerte getrocknet, die noch schwarz gefärbte Masse wieder in heissem Wasser gelöst und mit Weingeist gefällt.

Geschmacklose, eigenthümlich nach Moos riechende harte Masse, die nicht in Alkohol und Aether, wenig in kaltem Wasser löslich ist und mit heissem Wasser übergossen zu einer Gallerte aufquillt; nach anhaltendem Kochen mit Wasser gelatinirt sie nicht mehr beim Erkalten und wird in eine gummige Masse verwandelt, beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie in Traubenzucker übergeführt.

Mit Salpetersäure gekocht geht das Lichenin in Oxalsäure über. Jod färbt es gelblich.

§. 1258. **Paraamylum** $\mathrm{C_6 H_{10} O_{10}}$. In einer Infusorienspecies, Euglena viridis, kommen kleine Körner vor, die beim Zusammendrücken des Thieres heraustreten und von den Hüllen befreit werden, indem man sie in einem baumwollenen Tuch unter Wasser knetet. — Sie sind weiss, in Wasser, verdünnten Säuren und Ammoniak selbst beim Kochen unlöslich, lösen sich aber in Kali und werden durch Salzsäure wieder als opalisirende Gallerte abgeschieden. Bei 200° verwandeln sie sich in eine Art Gummi; kochende rauchende Salzsäure führt sie in gährungsfähigen Zucker über, Diastase ist ohne Einwirkung; Salpetersäure bildet Oxalsäure. — Jod färbt das Paraamylum nicht.

Dextrin $\mathrm{C_6 H_{10} O_{10}}$.

§. 1259. Es entsteht aus der Stärke bei Einwirkung höherer Temperatur, kochender verdünnter Säuren, der Diastase u. s. w. (vergl. §. 1253). Stärke wird im Oelbade auf 160° erhitzt (Leiocom), oder erst mit etwas Salpetersäure befeuchtet, bei 60° — 80° getrocknet und dann auf 110° erhitzt. — Man erhitzt 5 Thl. Malz mit 400 Thln. Wasser auf 60°, fügt 100 Thle. Stärke hinzu, erhöht die Temperatur auf 65° — 70° und wenn die Masse nach etwa ½ Stunde flüssig geworden ist, erhitzt man rasch bis zum Kochen, um die weitere Einwirkung der Diastase zu verhindern; die filtrirte Flüssigkeit wird verdunstet, und der Rückstand getrocknet. Das so dargestellte Dextrin enthält noch Stärke und Zucker beigemengt.

Das trockne Dextrin gleicht dem arabischen Gummi; er löst sich leicht in Wasser, auch in verdünntem Weingeist, aber nicht in absolutem; die wässrige Lösung ist vollkommen durchsichtig und lenkt die Polarisationsebene stark nach rechts ab.

Verdünnte Säuren führen es in Traubenzucker über. Von Salpetersäure wird es wahrscheinlich zuerst in Zuckersäure verwandelt, zuletzt bildet sich Oxalsäure; Schleimsäure tritt nicht auf.

Jod färbt es nicht.

Von einer Lösung des Baryts in Holzgeist, von Kalk, von Bleizucker nach Zusatz von Ammoniak und von Zinnchlorür wird das Dextrin gefällt, der Bleiniederschlag ist $C_6\,H_{10}\,O_{10}$, 2 PbO. Kupfervitriol zu einer mit Kali versetzten Dextrinlösung getropft bildet eine in der Kälte blaue und klare Flüssigkeit, aus der sich aber beim Erhitzen auf 85° Kupferoxydul abscheidet.

Es wird als Nahrungsmittel, zum Appretiren in der Färberei, zum Leimen des Papiers u. s. w. angewandt.

Gummi $C_{12}\,H_{22}\,O_{22}$ ($C_6\,H_{10}\,O_{10}$).

§. 1260. Gummi und Pflanzenschleim, — welcher sich von ersterem dadurch unterscheidet, dass er mit Wasser nur aufquillt, keine Lösung bildet — kommen in sehr vielen Pflanzentheilen vor und fliessen häufig von selbst aus. Aus fast allen Pflanzen kann man Gummi erhalten, wenn man sie mit Wasser behandelt und den zur Syrupsconsistenz verdampften Auszug mit Alkohol vermischt, welcher das Gummi fällt. — Reines Gummi fliesst aus mehreren Acaciaarten und ist unter dem Namen arabisches Gummi (Arabin) bekannt. Man kann es auch darstellen durch Fällen einer Gummilösung mit basisch essigsaurem Bleioxyd und Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff. — Es ist amorph, farblos, durchscheinend, geschmacklos, besitzt ein spec. Gew. von 1,3, löst sich in Wasser in jedem Verhältniss, nicht in Alkohol und Aether; die wässrige Lösung ist dickflüs sig, lenkt die Polarisationsebene nach links, hält fein vertheilte Körper in Suspension und verhindert die Krystallisation des Zuckers und leicht löslicher Salze; kann mit dem mehrfachen Vol. Weingeist vermischt werden, ohne einen Niederschlag zu geben, wird aber durch die geringste Menge Kochsalz oder Salzsäure vollständig ausgefällt; an der Luft wird die Lösung sauer. Ganz reines Gummi, in dessen Lösung Silber keine Salzsäure mehr nachweist, reagirt doch sauer; an der Luft trocknet es allmälig zu einer glasigen Masse ein und verliert in demselben Maasse die Löslichkeit in Wasser. Bei 100° getrocknetes Gummi quillt in Wasser nur froschlaichartig auf, ohne sich zu lösen, auf Zusatz von Kali, Kalk oder Barytwasser löst es sich aber leicht und bildet eine dem Gummischleim ähnliche Flüssigkeit. Das Gummi soll schon bei 135° anfangen sich zu zersetzen, aber erst bei 170° ist Gewichtsabnahme bemerkbar, bei 200° liefert es saures Wasser, empyreumatische Oele, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffe und hinterlässt eine schwammige Kohle.

Beim Kochen der Gummilösung mit verdünnter Schwefelsäure wird erst Dextrin, dann Traubenzucker gebildet. Reibt man Gummi mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, verdünnt mit Wasser und sättigt mit Kreide, so findet man Dextrin in der Lösung.

Salzsäuregas wird von gepulvertem Gummi absorbirt, indem eine schwarze weiche Masse entsteht. Salpetersäure verwandelt es in der Wärme anfangs in Schleimsäure, dann in Oxalsäure. Ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure bildet eine Nitroverbindung.

Leitet man Chlor in die Gummilösung und sättigt darauf mit Kreide, so fällt Alkohol ein schleimiges Kalksalz, das mit Schwefelsäure zerlegt eine zerfliessliche, nicht krystallisirbare Säure liefert.

Jod giebt keine charakteristische Reaction mit dem Gummi.

Fluorbor wird in der Kälte langsam von Gummi absorbirt und verflüssigt dasselbe.

Kali bringt in der Gummilösung einen Niederschlag hervor, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels löst. Gegen schmelzendes Kalihydrat verhält es sich wie der Zucker. Mit Kalk destillirt treten Metaceton und Aceton auf.

Das Gummi verbindet sich mit vielen Basen und besitzt in diesen Verbindungen die Zusammensetzung $\mathrm{C_6\,H_{10}\,O_{10}}$.

Die Kaliverbindung, $3(\mathrm{C_6\,H_{10}\,O_{10}}),\mathrm{KO}$, wird durch Alkohol aus einer Mischung von Kali und Gummilösung gefällt und ist nach dem Trocknen leicht zu pulvern und löslich in Wasser.

Barytverbindung, $2(\mathrm{C_6\,H_{10}\,O_{10}}),\mathrm{BaO}$. Gummi wird in überschüssigem Barytwasser gelöst und das Filtrat mit Alkohol gefällt.

Kalkverbindung, $2(\mathrm{C_6\,H_{10}\,O_{10}}),\mathrm{CaO}$. Sie wird mit Kalkmilch wie die Barytverbindung dargestellt.

Die Kupferverbindung fällt auf Zusatz von Kupfervitriol zur Kaliverbindung als blauer, gelatinöser Niederschlag; in reinem Wasser ist sie löslich und beim Kochen der Lösung wird kein Kupferoxydul abgeschieden (Unterscheidung vom Dextrin).

Die Bleiverbindung, $3(\mathrm{C_6\,H_{10}\,O_{10}})\,\mathrm{PbO}$, fällt als käsiger Niederschlag beim Vermischen der Gummilösung mit basisch essigsaurem Bleioxyd; sie wird schon bei 100° gelb.

§. 1261. Arabisches Gummi. Es fliesst aus mehreren in Arabien, Aegypten und am Senegal vorkommenden Acaciaarten und besteht aus weissen, durchsichtigen harten, abgerundeten Stücken, die sich leicht in Wasser lösen und an Alkohol geringe Mengen Chlorcalcium, ein Kalksalz mit organischer Säure, Chlorkalium und essigsaures Kali abtreten. Beim Verbrennen hinterlässt es 2 bis 3 pCt. Asche, die Kieselsäure, Eisen und phosphorsauren Kalk enthält.

Es wird in der Medicin, zur Bereitung der Dinte, in der Färberei u. s. w. angewandt.

Kirschgummi, Pflaumengummi u. s. w. Es fliesst bei uns freiwillig aus Bäumen, die zur Familie der Rosaceen gehören. Anfangs ist es flüssig und farblos, erhärtet aber an der Luft zu mehr oder weniger gefärbten Stücken. In Wasser löst sich nur ein Theil vollständig, während der Rest aufquillt.

Bassorin, Tragantgummi. Es stammt von einigen im Oriente vorkommenden Astragalusarten. Wasser löst nur einen Theil des Tragantgummis, der mit dem Arabin identisch ist, das übrige quillt nur auf, ohne sich zu lösen und ist Bassorin genannt worden; Kali und verdünnte Säuren lösen letzteres in der Wärme.

Pflanzenschleim. Leinsamen, Flohsamen, Quittenkerne, Altheawurzel, die Knollen der Orchisarten u. s. w., quellen in kaltem und stärker in heissem Wasser auf; wird diese Gallerte mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so erhält man Traubenzucker; wird sie mit Salpetersäure gekocht, so entstehen Schleimsäure und Oxalsäure. Der Pflanzenschleim hat dieselbe Zusammensetzung wie das Gummi, hinterlässt aber beim Verbrennen mehr Asche, die vorzugsweise aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk besteht.

Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{22}$.

§. 1262. Er findet sich im Zuckerrohr, in dem Safte der Ahornbäume und Birken, in den Runkelrüben, Pastinaken, gelben Rüben, dem Nectar der Blumen, den Melonen u. s. w. — Zur Darstellung des Zuckers im Grossen werden Ahornsaft, Zuckerrohr und Runkelrüben angewandt.

Ahornzucker. Man stellt ihn in Nordamerika aus dem Safte von Acer saccharinum dar. Die Bäume werden im Frühjahr bis in das Holz angebohrt und der ausfliessende Saft mittelst Röhren in untergestellte Gefässe geleitet; binnen 24 Stunden dampft man ihn so weit ein, dass er beim Eingiessen in Formen erstarrt. Aus mittelgrossen Bäumen erhält man in 24 Stunden etwa 8 Liter Saft. Ahornzucker wird im Verhältniss zum Rohrzucker und Rübenzucker nur in sehr geringer Menge fabricirt.

Rohrzucker. Das reife und von Blättern befreite Zuckerrohr wird zwischen eisernen Walzen ausgepresst, der abfliessende Saft mit geringe Mengen Kalk auf 60° bis 70° erhitzt, der sich bildende Schaum abgeschöpft, die klare Flüssigkeit rasch durch Eindampfen concentrirt, dann colirt, wieder eingedampft bis zum dicken Syrup und dieser in flachen Gefässen mit durchlöchertem Boden, dessen Löcher mit Zapfen verschlossen sind, erkalten gelassen. Nach etwa 24 Stunden ist ein grosser Theil des Zuckers herauskrystallisirt. Der noch flüssige Theil wird durch die geöffneten Löcher abgelassen und wieder zur Krystallisation verdunstet oder häufig zur Rumfabrikation benutzt; der abgeschiedene Zucker — Rohzucker oder Moscovade — wird durch Raffination, die in der Regel in Europa geschieht, weiter gereinigt. Statt den eingedampften Zuckersaft in flachen Gefässen krystallisiren zu lassen, bringt man ihn auch in konische Formen, die an der Spitze eine durch einen Stöpsel verschlossen gehaltene Oeffnung besitzen; in diesen Formen wird der Saft während des Erkaltens gerührt und der nach dem Erkalten flüssige Theil durch die Oeffnung an der Spitze abgelassen; um den eingesogenen braunen Syrup zu entfernen, bedeckt man die breite Basis der Kegelform mit feuchtem Thon, welcher das Wasser langsam durch den Zucker fliessen lässt und die anhängende Mutterlauge verdrängt. Der so dargestellte ziemlich weisse Zucker wird gedeckter Zucker oder Farrin genannt.

Die Raffination geschieht auf die Weise, dass man den Zucker in seinem halben Gewicht Kalkwasser löst, den Syrup mit Knochenkohle, Ochsenblut oder Eiweiss bis zur Entfärbung kocht, dann durchseiht und über freiem Feuer im Dampfbade oder im luftverdünnten Raume eindampft, bis der Siedpunkt auf 110° gestiegen ist und eine herausgenommene Probe zwischen den Fingern sich in Fäden ziehen lässt. Man bringt den Saft nach dem Abkühlen auf 40° — 50° in konische aus nicht glasirtem Thon verfertigte Formen, und verfährt ähnlich wie bei Darstellung des gedeckten Zuckers, indem man während des Erkaltens, um kleine Krystalle zu erhalten, fortwährend umrührt, den Syrup durch die Oeffnung an der Spitze ablaufen lässt, und den Zucker mit einer Lage feuchtem Thon bedeckt. Ist der Zucker vollkommen weiss geworden, so trocknet man ihn in stark geheizten Trockenstuben.

Rübenzucker. Die frischen Runkelrüben werden entweder zerrieben, ausgepresst, der Saft mit etwas Kalkmilch gekocht, colirt, verdunstet, mit Thierkohle gereinigt und zur Krystallisation abgedampft; oder sie werden in Scheiben zerschnitten, getrocknet, mit heissem Wasser ausgelaugt und die erhaltene Zuckerlösung in flachen Gefässen verdunstet. Vortheilhafter erhitzt man den ausgepressten Rübensaft auf etwa 55°, vermischt ihn dann mit so viel starker Kalkmilch, dass aller Zucker in Zuckerkalk verwandelt wird, colirt die auf 20° — 30° erwärmte Lösung, fällt mit Kohlensäure den Kalk, filtrirt die zum Ko-

chen erhitzte Lösung durch Kohle und verdunstet dann zur Krystallisation. — Bei dieser Methode wird die Umwandlung des Rohrzuckers in unkrystallisirbaren Zucker während des Abdampfens vermieden.

Die Krystalle des Zuckers gehören dem monoclinischen System an, sie sind durchsichtig, schmecken süss, sind hart und besitzen ein spec. Gew. von 1,606; zerbricht man sie im Dunkeln, so leuchten sie. Sie schmelzen bei 160° zu einer dicken durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer amorphen glasigen Masse erstarrt (Gerstenzucker); mit der Zeit wird dieselbe wieder krystallinisch und undurchsichtig; zwischen 210° und 220° bräunt sich der Zucker, verliert Wasser und geht in Caramel über. Bei trockner Destillation liefert er Kohlenoxyd, Kohlensäure, Methylwasserstoff, Essigsäure, Aceton, Aldehyd, Furfurol und eine bittere Substanz (Assamar), während viel Kohle zurückbleibt.

An trockner Luft verändert sich der Zucker nicht; er ist in $\frac{1}{3}$ seines Gewichts kaltem, in jeder Menge heissem Wasser und in wässrigem Alkohol, aber nicht in absolutem Alkohol und in Aether löslich; beim Kochen der wässrigen Lösung verwandelt er sich in nicht krystallisirbaren Zucker. — Die Lösung des Zuckers lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab; wird er mit sehr wenig Wasser etwas über 160° erhitzt, so ist seine Lösung optisch unwirksam; Säuren verwandeln den Zucker in seiner Lösung, namentlich rasch in der Wärme, in linksdrehenden (nicht krystallisirbaren) Zucker; ebenso wirkt Hefe.

Bei anhaltendem Kochen mit Säuren wird der Zucker in schwarze, humusartige Körper verwandelt.

Mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet erwärmt er sich bedeutend, entwickelt schweflige Säure und Ameisensäure und schwärzt sich; wird die Erhitzung durch künstliche Abkühlung vermieden, so entsteht eine eigenthümliche Säure. —

Concentrirte Salzsäure verwandelt ihn in der Wärme in einen schwarzen Brei.

Der Zucker liefert bei Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure, oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure Ameisensäure.

Wasserfreie Phosphorsäure bräunt den Zucker beim Erwärmen und entwickelt Ameisensäure.

Salpetersäure verwandelt ihn bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur in Zuckersäure, in der Siedhitze entsteht Oxalsäure. Ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure bildet eine Nitroverbindung.

Mit den Alkalien geht der Zucker bestimmte Verbindungen ein (Saccharate); bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Kalilauge bei Luftabschluss entsteht eine schwarze Säure, an der Luft bildet sich ausserdem Ameisensäure. — Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich Wasserstoff und es entstehen Essigsäure und Propionsäure, in höherer Temperatur Kohlensäure und Oxalsäure. — Mit gebranntem Kalk destillirt gehen Wasser, Aceton, Metaceton und andere Flüssigkeiten über.

In salpetersaurem Silberoxyd bringt der Zucker beim Kochen einen schwarzen Niederschlag hervor; aus Goldchlorid scheidet sich Gold ab. Setzt man zu der mit Kali vermischten Zuckerlösung einige Tropfen Kupfervitriol, so färbt sich die Flüssigkeit blau und erst bei anhaltendem Kochen wird Kupferoxydul ausgeschieden. —

Indigblau wird von der kalischen Zuckerlösung entfärbt.

In der Kälte wird Zucker kaum von Chlor angegriffen; bei 100° entsteht eine braune, zum Theil in Wasser lösliche Masse; eine Zuckerlösung giebt mit Chlor Salzsäure, Kohlensäure, eine braune Substanz und eine nicht krystallinische Säure. Zinnchlorid und Antimonchlorid verwandeln den Zucker in braune oder schwarze Materien. Chlorammonium, Chlorcalcium, die Chlorüre der andern alkalischen Erden und Chlorzink führen den Zucker bei 100° und bei Gegenwart von etwas Wasser in Traubenzucker über.

Fluorbor wird erst in der Wärme von Zucker absorbirt, wobei Schwärzung eintritt.

Die Fermente verwandeln den Rohrzucker in nicht krystallisirbaren Zucker und dieser geht dann in Gährung über.

Verbindungen des Rohrzuckers mit Basen und Salzen.

Zuckerkali. ($C_{12}H_{22}O_{22}$, 2 KO). Schleimiger Niederschlag, den concentrirte Kalilauge in einer alkoholischen Zuckerlösung hervorbringt; in Wasser ist er leicht, in Alkohol kaum löslich, aus der Luft zieht er Kohlensäure an und bräunt sich schon bei 110°.

Zuckernatron gleicht der vorigen Verbindung.

Zucker und Kochsalz. $C_{12}H_{22}O_{22}$, Na Cl. Die zum Syrup verdampfte Lösung von 1 Thl. Kochsalz und 4 Thl. Zucker wird der freiwilligen Verdunstung überlassen; es krystallisirt erst Zucker, später die obige Verbindung heraus, die zugleich süss und salzig schmeckt und an der Luft zerfliesst.

Zuckerbaryt. $C_{12}H_{22}O_{22}$, 2 Ba O. Beim Kochen von Barytwasser mit Zuckerlösung setzen sich warzige Krystalle ab, die kaustisch schmecken, alkalisch reagiren, in kaltem Wasser wenig löslich sind und schon von der Kohlensäure der Luft zersetzt werden.

Zuckerkalk. a. $C_{12}H_{22}O_{22}$, 2 CaO. Kalkmilch wird mit überschüssiger Zuckerlösung vermischt und das Filtrat mit Weingeist gefällt. Der weisse amorphe Niederschlag wird beim Trocknen hart und löst sich leicht in kaltem Wasser. Die Lösung trübt sich beim Erhitzen, wird aber beim Erkalten wieder klar und setzt an der Luft Krystalle von wasserhaltigem, kohlensaurem Kalk ab; sie kann noch mehr Kalk auflösen und bildet dann wahrscheinlich eine Verbindung $C_{12}H_{22}O_{22}$, 4 CaO.

b. $C_{12}H_{22}O_{22}$, 6 CaO. Es ist der Niederschlag, der sich beim Kochen der Lösung der vorigen Verbindung absetzt und durch Filtration der kochend heissen Flüssigkeit gewonnen wird; er ist in Wasser fast unlöslich, in Zuckerwasser leicht löslich.

Die Zuckerkalklösung kann ohne Veränderung des Zuckers lange gekocht werden, weshalb die Anwendung von Kalkmilch zur Fabrikation des Zuckers vortheilhaft ist; sie löst bei gewöhnlicher Temperatur etwas phosphorsauren und kohlensauren Kalk und lenkt die Polarisationsebene weniger weit nach rechts ab, als reine Zuckerlösung. —

Wird die Zuckerkalklösung noch mit mehr Zucker vermischt, so löst sie Kupferoxydhydrat mit blauer Farbe und beim Verdunsten im Vacuum bleibt ein blaues amorphes Salz, beim freiwilligen Verdunsten an der Luft scheidet sich gelbes Kupferoxydulhydrat ab.

Zuckerbleioxyd. $C_{12}H_{18}Pb_4O_{22}$. Ammoniakalische Bleizuckerlösung bringt in Zuckerlösung einen gelatinösen Niederschlag hervor, der sich in heissem Wasser löst und daraus nach einigen Tagen in warzigen oder nadelförmigen Krystallen wieder anschiesst; aus Zuckerkalklösung fällt Bleizucker dieselbe Verbindung; sie bildet sich auch bei längerem Stehen von Bleiglätte mit Zuckerlösung

Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, zieht Kohlensäure aus der Luft an und verändert sich nicht bei 200°.

§. 1263. Prüfungen des Zuckers und quantitative Bestimmung desselben. Saccharimetrie. Die Lösungen des Rohrzuckers sind häufig mit nicht krystallisirbarem Zucker und mit Traubenzucker vermischt. Zur Erkennung der letzteren kocht man die Zuckerlösung mit wenig Kali, wobei die Lösung ungefärbt bleibt, wenn nur Rohrzucker zugegen ist, sich dagegen braun oder schwarz färbt, wenn die anderen Zuckerarten beigemengt sind. — Auch das Verhalten gegen kalische Kupferlösung kann zu diesem Zwecke dienen, denn Traubenzucker und nicht krystallisirbarer Zucker scheiden schon in der Kälte oder unter 100° Kupferoxydul aus derselben ab, Rohrzucker bewirkt die Reduction erst bei anhaltendem Kochen. — Concentrirte Schwefelsäure verkohlt den Rohrzucker, bildet aber mit Traubenzucker eine Säure, deren Barytsalz löslich ist. Man fügt deshalb zur möglichst im Wasserbade concentrirten Zuckerlösung vorsichtig Schwefelsäure, verdünnt nach einer halben Stunde mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Baryt und filtrirt; bei Gegenwart von Traubenzucker lässt sich im Filtrat Baryt nachweisen. — Wird eine concentrirte Rohrzuckerlösung mit etwas Kali gekocht, darauf mit Wasser verdünnt und salpetersaure Kobaltlösung zugefügt, so entsteht ein schön violetter, grünlich werdender Niederschlag; Traubenzucker giebt bei gleicher Behandlung keinen, oder wenn die Lösung zu concentrirt ist, einen braunen Niederschlag und geringe Mengen des Traubenzuckers verhindern die Entstehung des violetten Niederschlags in der Rohrzuckerlösung.

Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers in Lösungen kann man ihn durch Hefe in Gährung versetzen, den Weingeist abdestilliren und diesen mittelst des Alkoholometers (§. 270) bestimmen; kommen Traubenzucker und Rohrzucker zusammen vor, so bestimmt man den Gehalt an letzterem, indem man einen zweiten Gährungsversuch nach Zerstörung des Traubenzuckers durch Kochen mit Kali anstellt. Einfacher lässt sich der Gehalt an Zucker bestimmen, wenn man die Gährung in einem gewogenen Apparate vor sich gehen lässt und den durch die entweichende, getrocknete Kohlensäure entstehenden Gewichtsverlust desselben ermittelt.

Um den Gehalt der Rüben an Zucker zu bestimmen, kann man etwa 25 — 30 Grm. derselben in Scheiben geschnitten über Schwefelsäure im Vacuum trocknen, dann pulvern, wägen und mehreremal mit Weingeist auskochen; der wieder getrocknete und gewogene Rückstand zeigt die Menge Zucker an, welche an den Weingeist abgetreten ist und verdunstet man die weingeistige Lösung im Vacuum über gebranntem Kalk, so krystallisirt der Zucker in dem Maasse heraus, als der Weingeist Wasser verliert; der nach einigen Tagen übrigbleibende absolute Alkohol hält keinen Zucker mehr in Lösung.

Der Rohrzucker wird durch anhaltendes Kochen mit Schwefelsäure in Traubenzucker übergeführt und die Menge dieses mit einer titrirten kalischen Kupferlösung bestimmt (§. 1266); ist die Kupferlösung mit einer Traubenzuckerlösung von bekanntem Gehalt titrirt, so hat man noch die beim Versuch gefundene Menge Traubenzucker auf die entsprechende Menge Rohrzucker zu berechnen (100 Thl. Traubenzucker entsprechen 95 Thl. Rohrzucker).

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Rohrzucker und Traubenzucker wird eine Bestimmung vor dem Kochen mit Schwefelsäure ausgeführt, welche nur den Gehalt des Traubenzuckers liefert und eine zweite Bestimmung nach Ueberführung des Rohrzuckers in Traubenzucker durch Kochen mit Schwefelsäure.

Ein sehr genaues Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Zuckers in einer Lösung hat man auf dem Verhalten desselben gegen polarisirtes Licht gegründet. Lässt man das polarisirte Licht durch ein an beiden Enden mit Glasplatten geschlofsenes und mit einer Zuckerlösung gefülltes Rohr fallen, so wird die Polarisationebene um so weiter nach rechts abgelenkt, je concentrirter die Zuckerlösung ist. — Ist der Rohrzucker noch mit andern optisch wirksamen Stoffen gemengt, z. B. mit Traubenzucker, so macht man zwei Bestimmungen: die erste giebt die Summe der Ablenkung, welche von dem Rohrzucker + Traubenzucker ausgeübt wird; ehe man den zweiten Versuch anstellt, wird die Lösung etwa 10 Minuten mit $^1/_{10}$ Vol. Salzsäure auf 60° — 70° erwärmt, wodurch der Rohr-

zucker in linksdrehenden, nicht krystallisirbaren Zucker verwandelt wird, der Traubenzucker dagegen unverändert bleibt; die jetzt von der Lösung bewirkte Ablenkung der Polarisationsebene ist das Resultat von der durch den Traubenzucker bewirkten Ablenkung nach rechts, vermindert um die durch den unkrystallisirbaren Zucker bewirkte Ablenkung nach links. Die aus beiden Versuchen gewonnenen Zahlen reichen zur Berechnung der in der Lösung enthaltenen Menge Rohrzucker und Traubenzucker hin.

§. 1264. Nitroverbindung des Zuckers. Wenn Zucker bei 2° mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt wird, so entsteht eine nach dem Trocknen farblose, harte, geruch- und geschmacklose, in Wasser unlösliche Masse, die beim Erwärmen schmilzt, in höherer Temperatur explodirt und bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in kaltem Weingeist in kleinen, sternförmig vereinigten Krystallen anschiessen soll. — In Wasser wird diese Verbindung bei Sommerwärme weich und tritt an das Wasser Salpetersäure ab. Beim Kochen der Lösung in Weingeist und Aether mit schwefligsaurem Ammoniak entwickelt sich Stickgas und in der Lösung bleiben Ammoniaksalze.

Traubenzucker $Є_6\ H_{12}\ O_{12} + 2$ aq.

§. 1265. Diese Zuckerart findet sich auf den Rosinen, trocknen Pflaumen, Feigen und anderen reifen Früchten abgelagert; zugleich mit nicht krystallisirbarem Zucker kommt sie im Honig vor; in der Zuckerharnruhr ist sie im Urin enthalten und aus Cellulose, Stärke, Gummi und Rohrzucker entsteht sie beim Kochen mit verdünnten Säuren; aus dem Amygdalin, Salicin, Populin, Phloridzin, der Gerbsäure und andern Stoffen (Glucosiden) kann man Traubenzucker abscheiden. Der in diesen Verbindungen vorkommende Zucker scheint nicht immer mit dem Traubenzucker identisch zu sein, denn es werden von ihm variirende Mengen Kupferoxydul aus einer kalischen Kupferlösung abgeschieden.

Honig wird mit kaltem Weingeist behandelt, welcher den unkrystallisirbaren Zucker auszieht, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Thierkohle die Lösung entfärbt und diese zur Krystallisation verdunstet.

Aus diabetischem Harn scheidet sich der Traubenzucker beim Verdunsten ab und wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Stärke wird mehrere Stunden mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, mit Kreide die Schwefelsäure abgeschieden und die klare Lösung nach dem Verdunsten zur Syrupsconsistenz zur Krystallisation hingestellt. Man kann auch Stärkekleister durch Einwirkung der Diastase (gekeimter Gerste) bei 70° — 75° in Traubenzucker verwandeln (§. 269).

Der Traubenzucker schiesst gewöhnlich in warzenförmig oder blumenkohlartig vereinigten Krystallen an, aus alkoholischer Lösung zuweilen in durchsichtigen, ausgebildeten Krystallen. Er ist weit weniger süss, als der Rohrzucker, löst sich in heissem Wasser in jedem Verhältniss, aber erst in $1\frac{1}{3}$ Thl. kaltem Wasser; in Weingeist ist er auch weniger löslich als der Rohrzucker und scheidet sich beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung ab. Die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts. — Er schmilzt schon im Wasserbade und verliert dabei sein Krystallwasser, das er aus der Luft wieder aufnimmt; bei 140° verwandelt er sich in Caramel und bei trockner Destillation verhält er sich wie der Rohrzucker.

Concentrirte Schwefelsäure bildet mit dem Traubenzucker eine eigenthümliche Säure; verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure verwandeln ihn beim Kochen in schwarze humusartige Producte.

Mit den Basen geht er leicht zersetzbare Verbindungen ein. Mit Kalilauge auf 60^0—70^0 erwärmt bräunt er sich.

Beim Kochen mit Bleisuperoxyd wird Kohlensäure entwickelt und es entsteht ameisensaures und kohlensaures Bleioxyd.

Aus einer kalischen Kupferlösung scheidet er schon in der Kälte Kupferoxydul ab, wenn seine Lösung selbst nur 0,00001 Zucker enthält. Auch aus Silberlösung, Goldlösung und salpetersaurem Quecksilberoxyd scheidet er beim Kochen die Metalle, aus Sublimatlösung Calomel ab.

Gegen Chlor, Zinnchlorid u. s. w. verhält er sich wie der Rohrzucker.

Der Traubenzucker wird zur Fabrikation von Bier, Weingeist, und zur Verbesserung der geringeren Sorten Wein angewandt.

Durch Fermente wird der Traubenzucker in Gährung versetzt, deren Producte von der Temperatur, bei welcher die Gährung vor sich geht und von andern Umständen abhängig sind. Weingeistige Gährung §. 267. Propionsäuregährung §. 352. Milchsäuregährung §. 231. Buttersäuregährung §. 366. Schleimige Gährung kann durch Vermischen einer Traubenzuckerlösung mit einem heiss filtrirten wässrigen Auszug von Bierhefe hervorgerufen werden; das Product derselben ist eine schleimige, dem Gummi ähnliche Masse; häufig tritt Gasentwickelung und Bildung von Mannit auf.

Verbindungen des Traubenzuckers mit Salzen und Basen.

Traubenzucker und Kochsalz. Es existiren verschiedene gut krystallisirende Verbindungen beider Substanzen.

a. $C_6 H_{12} O_{12}$, Na Cl + aq. Vollkommen ausgebildete Krystalle, welche sich bei langsamer Verdunstung des mit Kochsalz gesättigten diabetischen Harns absetzen; das Krystallwasser entweicht zwischen 130^0 — 140^0, bei 140^0 tritt schwache Bräunung ein.

b. 2 ($C_6 H_{12} O_{12}$), Na Cl + 3 aq. Scheidet sich häufig zugleich mit voriger Verbindung aus diabetischem Harne ab und krystallisirt aus einer Lösung, die 1 Aeq. Kochsalz, auch 2 Aeq. Traubenzucker enthält. Grosse Krystalle, die durchsichtig, hart, leicht zu pulvern, leicht in Wasser, sehr wenig in Alkohol löslich sind und bei 100^0 2 Aeq. bei 160^0 das dritte Aeq. Krystallwasser verlieren.

Traubenzuckerbaryt $C_6 H_{11} Ba O_{12}$. Lösungen von Baryt und Traubenzucker werden vermischt; der flockige Niederschlag wird gewaschen und im Vacuum über Kalk getrocknet; er kann bis 100^0 im Vacuum erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen, in höherer Temperatur wird er aber schwarz und bläht sich auf.

Traubenzuckerkalk. Die Verbindung wird durch Alkohol aus einer Lösung des Kalkes in Traubenzuckerlösung gefällt. Die anfangs alkalische Lösung des Kalkes in Traubenzucker wird beim Stehen neutral und in glucinsauren Kalk verwandelt.

Traubenzuckerbleioxyd $C_6 H_{11} PbO_{12}$, 2 PbO. Die Traubenzuckerlösung wird mit einer ammoniakalischen Bleizuckerlösung gefällt und der Niederschlag nach dem Auswaschen bei gewöhnlicher Temperatur und vor Kohlensäure geschützt getrocknet; nach dem Trocknen kann er im Vacuum auf 150^0 erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen.

§. 1266. Quantitative Bestimmung des Traubenzuckers. Die Bestimmung kann durch Gährung und mittelst polarisirtem Lichte geschehen (vergl. §. 1263). Häufiger wendet man eine titrirte kalische Kupferoxydlösung, aus welcher durch Traubenzucker Kupferoxydul abgeschieden wird: 40 Grm. Kupfervitriol werden in 160 Grm. Wasser gelöst und mit 600—700 Grm. Natronlauge von 1,12 spec. Gew., der man eine Lösung von 160 Grm. neutralem weinsaurem Kali in wenig Wasser zugefügt hat, vermischt; die klare blaue Flüssigkeit wird mit Wasser auf ein Volumen von 1154,4 Cc. gebracht. Aus 10 Cc. dieser Lösung wird durch 0,05 Grm. Traubenzucker alles Kupfer als Oxydul abgeschieden. — Um den Gehalt an Traubenzucker in einer Lösung zu bestimmen, erwärmt man in einer Schale 10 Cc. der Kupferlösung, verdünnt mit 40 Cc. Wasser im Wasserbade und setzt aus einer Bürette so lange von der Traubenzuckerlösung hinzu, bis die blaue Farbe verschwunden ist und eine Probe von Schwefelammonium nicht mehr gefärbt wird; in den verbrauchten Cubiccentimetern der Zuckerlösung sind 0,05 Grm. Traubenzucker enthalten. — Die mit Traubenzucker titrirte Kupferlösung kann nicht zur Bestimmung des aus einem Glucosid abgeschiedenen Zuckers dienen, sondern man titrirt in diesem Falle die Kupferlösung mit dem Zucker, welcher aus dem Glucosid dargestellt wurde.

§. 1267. Zuckerschwefelsäure. Im Wasserbade geschmolzener Traubenzucker wird mit $1\frac{1}{2}$ Thl. concentrirter Schwefelsäure in kleinen Portionen vermischt, mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Das Filtrat giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag, dessen Zusammensetzung (bei 170°getrocknet) $Є_{24} H_{40} Pb_8 S_2 O_{54}$ zu sein scheint. Wird das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt, so erhält man ein sauer reagirendes, sauersüss schmeckendes Liquidum, das sich schon in der Wärme des Wasserbades und im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur in Traubenzucker und Schwefelsäure zerlegt und mit Basen fast lauter lösliche Salze bildet.

Unkrystallisirbarer Zucker, Fruchtzucker $Є_6 H_{12} O_{12}$.

§. 1268. Er findet sich häufig in den Früchten, ist im Honig enthalten und entsteht aus dem Rohrzucker durch Einwirkung verdünnter Säure und der Hefe. — Der Saft von Stachelbeeren, Kirschen u. s. w. wird mit Kreide neutralisirt, filtrirt, das Filtrat mit Eiweiss gekocht und die klare Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet.

Nach dem Trocknen bei 100° ist er eine glasige, dem Gummi gleichende und zerfliessliche Masse, die sich leicht in gewöhnlichem Weingeist, aber nicht in absolutem Weingeist und in Aether löst. Die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links.

Von Hefe wird der Fruchtzucker direkt in Alkohol und Kohlensäure übergeführt.

Gegen Kupferlösung verhält es sich wie Traubenzucker.

In wässriger Lösung verwandelt er sich allmälig in Traubenzucker, der sich in kleinen körnigen Krystallen absetzt.

Vielleicht hat man unter dem Namen Fruchtzucker mehrere isomerische Zuckerarten zusammengefasst.

§. 1269. Melitose $Є_6 H_{12} O_{12} + 2$ aq. Dieser Zucker findet sich in der australischen Manna (Eucalyptusmanna) und stimmt in seinen Reactionen meistens mit dem Rohrzucker überein, scheint aber aus zwei

isomerischen Stoffen zu bestehen, von denen der eine gährungsfähig ist. — Die Melitose, durch Wasser aus der australischen Manna ausgezogen, krystallisirt in sehr kleinen, schwach süss schmeckenden Nadeln, ist ungefähr so löslich wie Mannit, und die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts; bei 100° verliert sie das Krystallwasser, bei 130° noch mehr Wasser und wird in höherer Temperatur gelb. Beim Kochen mit Baryt wird sie nicht verändert. Sie reducirt kalische Kupferlösung nicht, erlangt aber nach dem Kochen mit Schwefelsäure diese Eigenschaft, wodurch sie zugleich unkrystallisirbar geworden ist, und das polarisirte Licht weniger ablenkt. Bei Behandlung mit Hefe entwickelt sich nur halb so viel Kohlensäure, als der isomerische Traubenzucker liefert und in der ausgegohrnen Flüssigkeit ist ein andrer Zuckerstoff, das Eucalyn $C_6 H_{12} O_{12}$, der auch durch Behandeln mit Schwefelsäure nicht gährungsfähig wird. Die Melitose liefert grade die Hälfte ihres Gewichts an Eucalyn.

Milchzucker $C_{12} H_{22} O_{22} + 2$ aq.

§. 1270. Man hat ihn bis jetzt nur in der Milch mit Sicherheit nachgewiesen. — Man fällt mit einer verdünnten Säure aus der Milch das Caseïn, verdampft das Filtrat zur Krystallisation und reinigt die Krystalle mit Thierkohle. In der Schweiz stellt man ihn im Grossen aus den Molken dar, welche man als Nebenprodukt bei der Käsebereitung gewinnt. — Weisse, durchscheinende, harte Krystalle, die sich in $2\frac{1}{2}$ Theil kochendem, 5 bis 6 Thl. kaltem Wasser und nicht in kaltem Alkohol und Aether lösen, bei 100° unverändert bleiben, bei 130° Krystallwasser verlieren und am schnellsten zwischen 140°—145° beide Aeq. abgeben; bei 160° beginnt die Zersetzung. Der entwässerte Milchzucker nimmt in feuchter Luft langsam sein Krystallwasser wieder auf und verwandelt sich beim Uebergiessen mit Wasser augenblicklich in eine feste Masse. Die wässrige Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts.

Verdünnte Säuren verwandeln den Milchzucker besonders schnell in der Wärme in Traubenzucker, concentrirte Säuren bilden schwarze, humusartige Stoffe.

Salzsäuregas wird vom Milchzucker reichlich absorbirt, Schwefelsäure entwickelt das Gas wieder mit Aufbrausen aus der grauen Masse.

Salpetersäure führt ihn anfangs in Schleimsäure, darauf in Oxalsäure über. Ein Gemisch von Schwefelsäure uud Salpetersäure bildet eine Nitroverbindung, die mit Wasser gefällt und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt werden kann; sie explodirt über 100°.

Alkalien färben den Milchzucker und es entstehen ähnliche Produkte, wie bei dem Traubenzucker. Gegen kalische Kupferlösung verhält er sich ebenfalls wie der Traubenzucker und scheidet schon in der Kälte Kupferoxydul ab.

Auch Silbersalze, Quecksilbersalze u. s. w. werden vom Milchzucker nach Zusatz von Kali reducirt.

Fermente versetzen ihn in Gährung, wobei Alkohol und Kohlensäure oder Milchsäure auftreten.

Der Milchzucker geht Verbindungen mit den Basen ein. Ammoniakgas wird von demselben absorbirt; die Verbindung verliert an der Luft das Ammoniak wieder.

Kali und Natron lösen den Milchzucker und Alkohol fällt eine in Wasser leicht lösliche, flockige Verbindung, die schon durch Kohlensäure zersetzt wird. — Mit Kochsalz bildet er keine Verbindung.

Barytwasser und Kalkmilch lösen gleichfalls den Milchzucker und durch Alkohol entsteht in der Lösung ein flockiger Niederschlag.

Bleioxyd wird zum Theil von Milchzuckerlösung aufgenommen, zum Theil in eine unlösliche Verbindung verwandelt; die Lösung hinterlässt beim Verdunsten im Vacuum eine gummiartige Masse.

Zur quantitativen Bestimmung des Milchzuckers dient eine kalische Lösung von weinsaurem Kupferoxyd, die in 1040 Cc. 10 Grm. Kupfer, 15 Grm. Weinsäure und 150 Grm. käufliches Kalihydrat enthält; zur Reduction von 14 Aeq. Kupferoxyd ist 1 Aeq. Milchzucker oder für 22 Cc. der obigen Lösung sind 0,0811 Grm. Milchzucker erforderlich.

Um Milch auf den Zuckergehalt zu prüfen, erwärmt man 20 Grm. in einer Porcellanschale, coagulirt das Caseïn durch einige Tropfen Essigsäure und verdünnt das mit Kali schwach übersättigte Filtrat auf 500 Cc.

§. 1271. Glucinsäure $C_{12} H_{18} O_{18}$. (?) Lässt man eine mit Kalk oder Baryt gesättigte Traubenzuckerlösung stehen, so verschwindet die alkalische Reaction und es entsteht ein glucinsaures Salz. — Das Barytsalz derselben Säure, gemengt mit braun gefärbten Zersetzungsproducten wird erhalten, wenn man eine heiss gesättigte Barytlösung mit Traubenzucker, der bei 100° in seinem Krystallwasser geschmolzen ist, vermischt, wobei lebhafte Reaction eintritt. — Auch bei anhaltendem Kochen von Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure, Neutralisation der Flüssigkeit mit Kreide und Verdunsten des Filtrats bleibt saurer glucinsaurer Kalk zugleich mit unkrystallisirbarem Zucker und dem Kalksalz einer braun gefärbten Säure zurück. — Zur Abscheidung der Glucinsäure fällt man das Kalk- oder Barytsalz mit basisch essigsaurem Bleioxyd, zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und verdunstet das Filtrat im Vacuum.

Die Glucinsäure ist eine farblose, amorphe, der Gerbsäure ähnliche Masser welche leicht in Wasser und Alkohol löslich ist, aber nicht Feuchtigkeit aus det Luft anziehen soll; sie zersetzt sich über 100°. — Die wässrige Lösung färb, sich beim Kochen an der Luft, auch wenn sie mit etwas Schwefelsäure oder Salzsäure vermischt ist; mit kohlensaurem Kalk bildet sie sauren glucinsauren Kalk.

Die Salze sind löslich in Wasser.

Das Kalksalz ($C_{12} H_{15} Ca_3 O_{18}$ + aq.) ist, frisch bereitet, eine gelbliche Gallerte, die nach dem Trocknen bei 100° sich an der Luft nicht verändert; es löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol und die Lösung wird durch Kohlensäure zersetzt. Das saure Salz krystallisirt in Nadeln, die sich in Alkohol lösen.

Basisch glucinsaures Bleioxyd ($C_{12} H_{15} Pb_3 O_{18}$, 3 PbO + aq.) ist ein Niederschlag.

§. 1272. Caramel $C_{12} H_{18} O_{18}$. Beim Erhitzen von Rohrzucker oder Traubenzucker auf 210° — 220° bräunen sich dieselben, blähen sich auf und entwickeln Wasser; findet kein Aufblähen mehr statt, so löst man den Rückstand in Wasser und fällt mit Alkohol den Caramel. — Er ist ein schwarzes, geschmackloses, in Wasser mit dunkler Farbe lösliches Pulver, das nicht wieder in Zucker übergeht und auch nicht gährungsfähig ist. Die Lösung bringt in Barytwasser und mit Ammoniak versetzter Bleizuckerlösung Niederschläge hervor.

§. 1273. Assamar ($C_{12}H_{14}O_{14}$?). Dieser Stoff entsteht bei der Destillation des Zuckers, beim Rösten des Brodes und andrer Stoffe. Der wässrige Theil der Destillationsproducte des Zuckers wird mit Soda neutralisirt, im Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht und die Lösung mit einer grossen Menge Aether vermischt; die vom Niederschlage gebrannte Flüssigkeit verdampft man zur Syrupsconsistenz und schüttelt mit wasserfreiem Aether, welcher das Assamar löst und beim Verdunsten als gelblichen dicken Syrup zurücklässt. In der Wärme wird er dünnflüssiger, zersetzt sich aber schon etwas über 120°, zieht Wasser aus der Luft an und schmeckt bitter. Die wässrige Lösung reagirt neutral, reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Wärme und giebt beim Kochen mit Säuren oder Alkalien humusartige Stoffe, etwas Ameisensäure und ein flüchtiges Oel.

Humuskörper.

§. 1274. Mit dem Namen Huminstoffe, Ulminstoffe, Huminsäure, Ulminsäure, Quellsäure, Quellsatzsäure u. s. w. bezeichnet man die braunen oder schwarzen Substanzen, welche sich in der Ackererde, dem Torf, in vielen Quellwassern u. s. w. finden; ähnliche Verbindungen entstehen bei Einwirkung der Säuren und Alkalien auf Cellulose, Stärke, Gummi, Zucker, Proteïnsubstanzen u. s. w. Die in der Natur sich findenden Humuskörper sind noch fortwährend der Zersetzung durch Fäulniss und Verwesung unterworfen und die künstlich dargestellten variiren ebenfalls in Zusammensetzung und Eigenschaften nach den bei ihrer Darstellung obwaltenden Bedingungen, so dass man sie keineswegs als bestimmt characterisirte Individuen ansehen kann.

Was die Zusammensetzung betrifft, so enthalten sie vielleicht Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss, in welchem diese Wasser bilden, aber jedenfalls weniger Aeq. Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss zum Kohlenstoff, als Cellulose, Zucker u. s. w. Sie sind stickstofffrei, aber sehr geneigt, Ammoniak zu absorbiren.

Die Humuskörper sind braun oder schwarz, unkrystallisirbar, nicht flüchtig und entweder löslich in Wasser, oder unlöslich in Wasser aber löslich in den Alkalien, oder endlich in Wasser und Alkalien unlöslich.

Die dem Lebenseinflusse entzogenen Pflanzen- und Thierstoffe zerfallen allmählig wieder in einfachere Verbindungen und zwar kann man annehmen, dass der Kohlenstoff zuletzt wieder in Kohlensäure, der Wasserstoff in Wasser und der Stickstoff in Ammoniak übergeführt wird; ehe aber diese Verbindungen gebildet werden, treten gewisse Zwischenprodukte auf, zu welchen wir die Humuskörper zählen müssen. Zur Ernährung der Pflanzen dienen die Humuskörper unmittelbar nicht, sie werden nicht wieder assimilirt; sie sind aber mittelbar von dem grössten Einfluss auf die Vegetation, indem sie die physikalischen Eigenschaften des Bodens vortheilhaft ändern, Ammoni k aus der Luft verdichten und eine reichliche Kohlensäurequelle sind.

Pectinkörper.

§. 1275. In den unreifen Früchten und in einigen Wurzeln, z. B. in den Rüben, soll eine in Wasser unlösliche und bis jetzt noch nicht isolirt dargestellte, stickstofffreie Substanz vorkommen, Pectose genannt. Beim Reifen der Früchte oder durch Kochen mit verdünnten Säuren wird diese Pectose in eine in Wasser lösliche neutrale Substanz, das Pectin, übergeführt, welche ihrerseits wieder durch fortgesetzte Einwirkung der Säuren oder Alkalien in Parapectin, Metapectin, Pectosinsäure, Pectinsäure, Parapectinsäure und Metapectinsäure sich verwandeln soll; auch in überreifen Früchten findet sich Metapectinsäure.

Wegen der Unfähigkeit dieser Stoffe zu krystallisiren und überhaupt der Schwierigkeit sie rein darzustellen hat man ihre Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit erforschen können. Sie geben alle, mit Ausnahme der unlöslichen Pectose, mit Wasser Gallerten, sind aber nur theilweise in Wasser löslich, in Weingeist und Aether dagegen unlöslich, geruchlos und geschmacklos, gehen durch Einwirkung von Säuren und Alkalien und ein eigenthümliches Ferment (Pectase) leicht in einander über, werden bei 200° zersetzt, sind optisch unwirksam und liefern mit Salpetersäure wahrscheinlich keine Schleimsäure.

Pectase. Dieses Ferment kommt im löslichen Zustande in den Rüben, im unlöslichen in sauren Früchten vor. Aus dem ausgepressten Saft der Rüben lässt es sich durch Weingeist fällen; bringt man den nicht krystallinischen Niederschlag bei etwa 40° in eine Pectinlösung, so wird das Pectin in eine in kaltem Wasser unlösliche Gallerte verwandelt. Der Saft von Früchten (grünen Aepfeln) bringt keine Veränderung in einer Pectinlösung hervor, während der Pressrückstand sich wie Pectase verhält.

Pectin. Der filtrirte Saft von reifen Birnen wird mit Oxalsäure vom Kalk, mit Gerbsäure von albuminartigen Stoffen befreit und mit Alkohol das Pectin gefällt, welches durch mehrmaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Weingeist gereinigt wird. — Das durch Alkohol aus einer verdünnten Lösung gefällte Pectin erscheint als eine Gallerte, aus concentrirten Lösungen scheidet es sich in Fäden ab; die Lösung wird nicht von neutralem, dagegen von basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt. Kochendes Wasser verwandelt es in Parapectin, heisse verdünnte Säuren in Metapectin, Alkalien und alkalische Erden bilden damit pectinsaure Salze und Pectase führt es in Pectosinsäure über.

Parapectin. Es entsteht bei anhaltendem Kochen der Pectinlösung; die Zusammensetzung scheint dieselbe wie die des Pectins zu sein, mit welchem es überhaupt in den meisten Eigenschaften übereinstimmt, nur wird es von neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt.

Metapectin. Beim Kochen der vorigen Verbindungen mit Säuren wird es erhalten. Die Zusammensetzung ändert sich nicht, das Metapectin röthet aber Lackmus, fällt Chlorbarium und geht mit den Säuren in Wasser lösliche Verbindungen ein, die durch Alkohol gefällt werden.

Pectosinsäure. Pectase oder kalte verdünnte Lösungen der Alkalien und kohlensauren Alkalien lässt man auf eine Pectinlösung einwirken; in letzterem Falle entstehen Salze der Pectosinsäure, die mit einer Säure zersetzt werden. Sie ist unlöslich in säurehaltigem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich aber beim Kochen damit und scheidet sich beim Erkalten wieder

gallertartig ab. Von kochendem Wasser, von Pectase und überschüssigen Alkalien wird sie in Pectinsäure verwandelt. Die Salze sind gallertartig.

Pectinsäure. Diese Säure entsteht aus dem Pectin bei anhaltender Einwirkung der Pectase und ihre Salze bei Behandlung derselben mit Alkalien. Rüben werden mit verdünnter Sodalösung gekocht und mit Säuren aus dem Filtrat die Pectinsäure abgeschieden. Sie erscheint als eine in Wasser unlösliche Gallerte, die zu einer durchsichtigen Masse eintrocknet und Lackmus röthet. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser löst sie sich und geht in zerfliessliche Metapectinsäure über.

Verdünnte Alkalien lösen sie leicht, beim Kochen mit concentrirteren Lösungen wird sie zersetzt und Säuren scheiden aus der Lösung dann keine Pectinsäure mehr ab. Beim Kochen mit verdünnten Säuren sollen Humuskörper und eine süss schmeckende, Kupfer reducirende Substanz (Zucker?) entstehen; nach anderen Chemikern bildet sich nur Metapectinsäure.

Die pectinsauren Salze sind gallertartig und die mit alkalischer Basis löslich in Wasser, die übrigen werden durch Fällung erhalten.

Parapectinsäure. Pectinsäure oder Salze derselben werden mit Wasser gekocht. Die Säure ist löslich in Wasser, reagirt auf Lackmus, giebt mit den Alkalien lösliche Salze und wird durch Bleizucker gefällt.

Metapectinsäure. Das Pectin geht schon beim Stehen der Lösung, rascher bei Gegenwart von Pectase, beim Kochen mit starken Säuren und bei Einwirkung überschüssiger Alkalien in Metapectinsäure über. Pectinsäure oder Parapectinsäure liefern Metapectinsäure, wenn man sie mit Wasser stehen lässt oder kocht.

Die Metapectinsäure ist leicht löslich in Wasser, bildet mit allen Basen lösliche Salze und die Lösung wird nur von basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt; sie reducirt kalische Kupferlösung und zersetzt sich bei anhaltendem Kochen.

§. 1276. Apiin ($C_{12}H_{14}O_{13}$?) Es findet sich in der Petersilie und kann durch Kochen mit Wasser ausgezogen werden; die kochend filtrirte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer der Pectinsäure gleichenden Gallerte, welche im Wasserbade getrocknet und mit kochendem Aether und Alkohol behandelt wird. Das Apiin ist ein farbloses Pulver ohne Geruch und Geschmack schmilzt bei 180° und erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen Masse; bei 200° — 210° fängt es an zersetzt zu werden. In heissem Wasser ist es löslich und scheidet sich beim Erkalten gallertartig ab; von kochendem Alkohol wird es ziemlich, von Aether nicht gelöst.

Die Lösung in heissem Wasser giebt mit Eisenvitriol eine blutrothe Färbung, die weingeistige Lösung wird von weingeistiger Bleizuckerlösung gelb gefärbt.

Bei anhaltendem Kochen mit Wasser wird das Apiin zersetzt und beim Erkalten scheiden sich Flocken ab; dieselbe Erscheinung tritt beim Kochen mit verdünnten Säuren ein; während aber in ersterem Falle die Flocken aus Apiin + Wasser zu bestehen scheinen, enthalten sie in letzterem weniger Wasser als das Apiin. — Von Alkalien wird das Apiin nur gelöst und selbst beim Kochen nicht zersetzt.

Zuckerähnliche Stoffe.

§. 1277. Diese Verbindungen besitzen, wie der Zucker, süssen Geschmack und einige auch gleiche Zusammensetzung mit demselben, un-

terscheiden sich aber vom Zucker dadurch, dass sie nicht in geistige Gährung versetzt werden können, auch nicht bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Traubenzucker liefern. Man zählt zu diesen Stoffen

Sorbin	$C_6 H_{12} O_{12}$
Inosit	$C_6 H_{12} O_{12}$
Mannit	$C_6 H_{14} O_{12}$
Dulcit	$C_6 H_{14} O_{12}$
Quercit	$C_6 H_{12} O_{16}$
Pinit	$C_6 H_{12} O_{10}$.

§. 1278. Sorbin $C_6 H_{12} O_{12}$. Es ist einmal im Safte der Vogelbeeren gefunden. In dem sich selbst während 13 bis 14 Monaten überlassenen Safte hatten sich Niederschläge und Vegetationen gebildet, worauf er sich klärte; beim Eindampfen bis zur Syrupsconsistenz schieden sich braune Krystalle des Sorbins ab, die mit Thierkohle entfärbt wurden.

Farblose, harte, rhombische Krystalle, von 1,654 spec. Gew., die sich in der Hälfte ihres Gewichts Wasser, kaum in kochendem Alkohol lösen, bis zum Schmelzen ohne Zersetzung erhitzt werden können, in stärkerer Hitze roth werden und in Sorbinsäure übergehen und auf Kohlen geworfen den Geruch nach verbranntem Zucker verbreiten. Ihre Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Sorbin gelbroth; beim Erwärmen tritt Schwärzung ein.

Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Alkalien färben selbst verdünnte Lösungen des Sorbins gelb und verbreiten den Geruch nach Caramel. Baryt und Kalk werden vom Sorbin gelöst; die Lösung färbt sich in der Wärme gelb und giebt einen flockigen Niederschlag. Bleioxyd wird von heisser Sorbinlösung mit gelber Farbe aufgenommen; basisch essigsaures Bleioxyd bringt erst nach Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag hervor. Kupferoxydhydrat wird mit blauer Farbe gelöst und allmälig scheidet sich Kupferoxydul ab; auch eine kalische Kupferlösung wird vom Sorbin reducirt.

Mit Kochsalz bildet es eine krystallinische Verbindung.

Sorbinsäure bildet sich beim Erhitzen des Sorbins auf 150° und 180°; der Rückstand wird in Alkalien gelöst und mit verdünnter Salzsäure die Sorbinsäure wieder gefällt, welche nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen eine dunkelrothe, amorphe Masse ist, sich nicht in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren, aber in den Alkalien mit dunkler Farbe löst. In diesen Lösungen bringen die Salze der alkalischen Erden und der Metalle Niederschläge hervor.

§. 1279. Inosit $C_6 H_{12} O_{12} + 4$ aq. Dieser Stoff ist in der Fleischflüssigkeit und dem wässrigen Auszug der Lunge enthalten. Die Mutterlauge, aus welchem das Kreatin (§. 115.) krystallisirt ist, wird mit Schwefelsäure vom Baryt befreit, verdunstet, mit Aether geschüttelt und die vom Aether befreite wässrige Lösung so lange mit starkem Alkohol vermischt, bis Trübung eintritt; beim Stehen krystallisiren schwefelsaure Salze aus der Lösung und, wenn man diese mit noch mehr Alkohol versetzt, zugleich mit denselben Inosit, welchen man aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Krystalle des Inosits sind blumenkohlartig gruppirt, seltener isolirt; sie sind in 6,5 Thln. kaltem Wasser, wenig in Weingeist, nicht in absolutem Alkohol und Aether löslich; aus der heiss gesättigten Lösung in verdünntem Weingeist scheiden sie sich beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen ab. An der Luft verlieren sie Wasser und werden undurchsichtig; bei 100⁰ entweicht alles Krystallwasser; sie schmelzen erst über 210⁰ zu einer klaren Flüssigkeit, die bei raschem Erkalten krystallinisch, bei langsamem amorph erstarrt; bei trockner Destillation bläht sich der Inosit auf und hinterlässt Kohle.

Concentrirte Schwefelsäure färbt ihn bei 100⁰ braun. Mit Hefe in Berührung scheint er Milchsäure und Buttersäure zu liefern.

Mit Salpetersäure bildet er keine Oxalsäure. Wird der Inosit oder eine inosithaltige Substanz mit Salpetersäure auf dem Platinblech zur Trockne verdunstet und nach dem Befeuchten mit Ammoniak und etwas Chlorcalcium wieder verdunstet, so entsteht eine schöne Rosafärbung.

Mit verdünnten Alkalien kann der Inosit ohne Zersetzung gekocht werden; von concentrirtem Kali wird er in der Siedhitze nicht gefärbt.

Kali und schwefelsaures Kupferoxyd bringen einen grünblauen Niederschlag hervor, der sich in überschüssigem Kali löst. Kupferoxydul wird auch beim Kochen der Lösung nicht abgeschieden.

Neutrales essigsaures Bleioxyd lässt die Inositlösung ungetrübt; auf Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd entsteht eine durchsichtige Gallerte, die gleich darauf weiss wird und das Ansehen von Kleister bekommt und nach dem Trocknen eine gelbliche, leicht pulverisirbare Masse bildet.

§. 1280. **Mannit** $\mathrm{C_6 H_{14} O_{12}}$. Man findet ihn sehr verbreitet im Pflanzenreiche; in grosser Menge in der Manna, in dem ausgeschwitzten Safte einiger Fraxinusarten und mancher Obstbäume, in der Sellerie, in den Pilzen, den Algen, im Honigthau mancher Pflanzen u. s. w. Aus dem Zucker entsteht er durch Gährung.

Manna wird mit Weingeist ausgekocht, und die aus dem heissen Filtrat sich abscheidenden Krystalle von Mannit durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. — Lässt man ein Gemenge von Wasser, Zucker, Kreide, saurer Milch und Käse bei einer 20⁰ nicht übersteigenden Temperatur mehrere Monate stehen, so setzen sich langsam Krusten von milchsaurem Kalk (§. 231) ab und die Mutterlauge liefert beim Verdunsten Mannit. — Verdunstet man gegohrnen Runkelrübensaft und fällt mit Weingeist gummiartige Stoffe, so krystallirt aus der weingeistigen Lösung Mannit.

Farblose, seidenglänzende Prismen, leicht in Wasser und kochendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol und nicht in Aether löslich; die Lösung ist optisch unwirksam. Der Mannit schmilzt bei 166⁰ zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt und in höherer Temperatur verkohlt.

Heisse Salpetersäure oxydirt ihn zu Zuckersäure und Oxalsäure, rauchende Salpetersäure und eine Mischung derselben mit concentrirter Schwefelsäure bilden Nitromannit.

Er verhindert die Fällung der Kupfervitriollösung durch Kali, es

scheidet sich aber kein Kupferoxydul ab. Gold- und Silberlösung werden in der Wärme vom Mannit reducirt. Platinschwarz mit der concentrirten Lösung befeuchtet, erwärmt sich und entwickelt Wasser, Kohlensäure und eine andere Säure.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehen unter Wasserstoffentwickelung ameisensaures, essigsaures und propionsaures Kali. — Bei Destillation mit gebranntem Kalk scheint Metaceton überzugehen.

In einer heissen ammoniakalischen Bleizuckerlösung entsteht nach Zusatz von Mannitlösung beim Erkalten ein aus kleinen Blättchen bestehender Niederschlag, $C_6 H_{10} Pb_4 O_{12}$, der sich beim Waschen mit Wasser zersetzt.

Mannit-Ameisensäure, $C_6 H_{14} O_{12}, 2 C H_2 O_4 + 2$ aq., bildet sich bei mehrstündigem Schmelzen von krystallisirter Oxalsäure mit Mannit bei einer Temperatur von 110°, die man allmälig auf 95° sinken lässt; es entwickeln sich Kohlensäure und Ameisensäure, während ein farbloser Syrup bleibt, der beim Erkalten erstarrt, sich leicht in Alkohol löst, aber nach einiger Zeit in dieser Lösung in Mannit und Ameisensäure zerlegt; gleiche Zersetzung bewirken die Basen.

§. 1281. Nitromannit $C_6 H_8 (NO_4)_6 O_{14}$. Man reibt 1 Thl. Mannit mit etwas Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. bis zur Lösung und setzt dann abwechselnd Salpetersäure ($4^1/_2$ Thl.) und concentrirte Schwefelsäure ($10^1/_2$ Thl.) hinzu; den Brei lässt man auf einem mit Glas verstopften Trichter abtropfen, wäscht wäscht ihn mit Wasser und löst ihn in kochendem Alkohol, woraus beim Erkalten Nitromannit anschiesst. — Weisse, seidenglänzende, feine Nadeln, nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, leicht in kochendem Alkohol und Aether löslich; beim vorsichtigen Erhitzen schmelzen sie unter Entwickelung rother Dämpfe und die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten krystallinisch; in höherer Temperatur explodiren sie, aber nicht sehr stark; im Mörser können sie ohne Gefahr gerieben werden, beim Daraufschlagen mit einem Hammer tritt jedoch sehr heftige Explosion ein. Der Nitromannit scheint sich beim Aufbewahren zu zersetzen.

Verdünnte Schwefelsäure ist in der Siedhitze ohne Einwirkung; in der concentrirten Säure löst er sich und fügt man etwas Kupfer und Wasser hinzu, so entwickeln sich reichlich rothe Dämpfe.

Weingeistiges Kali in der Kälte und concentrirte Kalilauge beim Kochen lösen den Nitromannit mit brauner Farbe, verdünnte Kalilauge ist ohne Einwirkung.

Bei Behandlung mit concentrirtem Schwefelammonium wird Ammoniak entwickelt, Schwefel abgeschieden und Mannit regenerirt. — Die alkoholische Lösung wird in der Wärme von metallischem Eisen zersetzt.

§. 1282. Mannitschwefelsäure $C_6 H_{14} S_6 O_{30}$. Sie ist in der Lösung des Mannits in concentrirter Schwefelsäure enthalten; durch Verdünnen derselben mit Wasser, Sättigung mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd und Zersetzung des Baryt- oder Bleisalzes mit den schwefelsauren Salzen anderer Basen stellt man die mannitschwefelsauren Salze dar.

Das Ammoniaksalz, Kalisalz $C_6 H_{11} K_3 S_6 O_{30}$, und Natronsalz $C_6 H_{11} Na_3 S_6 O_{30}$, sind gummiartig und zerfliesslich.

Das Barytsalz $C_6 H_{11} Ba_3 S_6 O_{30}$, schiesst beim vorsichtigen Verdunsten

der Lösung in krystallinischen Körnern an, und wird durch Alkohol aus der Lösung als Krystallpulver gefällt.

Das Bleisalz $C_6H_{11}Pb_3S_6O_{30}$ ist amorph und zerfliesslich.

Das Kupfersalz und Silbersalz sind leicht löslich.

Die Lösungen der Salze setzen sich beim Abdampfen leicht in Mannit und schwefelsaure Salze um.

§. 1283. Dulcit $C_6H_{14}O_{12}$. Er kommt von einer in Madagascar wachsenden aber noch unbekannten Pflanze. Die nierenförmigen krystallinischen Stücke des rohen Dulcit werden durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt; er schiesst daraus in sehr glänzenden Prismen an, die sich wenig in kochendem Alkohol lösen und daraus beim Erkalten wieder vollständig abscheiden; die wässrige Lösung ist optisch unwirksam und nicht gährungsfähig. Der Dulcit schmilzt bei 182° und krystallisirt wieder beim Erkalten; bei 275° wird er ohne sich zu schwärzen zersetzt und bei der Destillation bleibt kein kohliger Rückstand.

Mit verdünnter Kalilauge kann er ohne Zersetzung gekocht werden, mit sehr concentrirter verwandelt er sich beim Kochen in einen nicht mehr krystallisirenden Syrup; mit Barytwasser verdunstet scheiden sich kleine Prismen ab: $C_6H_{14}O_{12}$, 2BaO + 14 aq.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Dulcit langsam und beim vorsichtigen Erhitzen scheint eine eigenthümliche Säure zu entstehen.

Mit Salpetersäure liefert er Schleimsäure.

Bei anhaltender Einwirkung von Chlor auf die wässrige Lösung entsteht eine Säure.

Die Lösung des Dulcits wird nicht von Bleisalzen gefällt, reducirt Silber- und Goldlösungen nicht beim Kochen.

§. 1284. Quercit $C_6H_{12}O_{10}$. Kommt in den Eicheln vor. — Zerstossene Eicheln werden mit Wasser ausgezogen, die abgegossene Flüssigkeit wird mit etwas Kalk ausgefällt, mit Hefe in Gährung versetzt und das Filtrat endlich zum Syrup verdunstet; nach einiger Zeit scheiden sich körnige Krystalle des Quercits daraus ab, die man mit kaltem Weingeist wäscht und krystallisirt. — Kleine harte Prismen, die sich in 8—10 Thln. kaltem Wasser und auch in heissem verdünntem Weingeist lösen, bei 235° schmelzen und ein leichtes krystallinisches Sublimat geben.

Mit concentrirter Schwefelsäure giebt der Quercit eine eigenthümliche Säure; gewöhnliche Salpetersäure verwandelt ihn in Oxalsäure; mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure entsteht Nitroquercit.

Die Lösung färbt sich nicht beim Kochen mit Kali, löst nur wenig Kalk, aber leicht Baryt und verdunstet man die barythaltige Lösung im Vacuum, so bleibt ein gummiger Rückstand ($2C_6H_{12}O_{10}$, 2BaO + 4 aq. ?).

Beim Kochen mit kalischer Kupferlösung werden nur Spuren von Kupferoxydul gefällt.

Mit basisch essigsaurem Bleioxyd entsteht erst nach Zusatz von Ammoniak ein Niederschlag.

Der Nitroquercit ist eine harzige, in Wasser nicht, aber in

heissem Alkohol lösliche Masse, die beim Erhitzen detonirt und mit Schwefelammonium behandelt wieder Quercit liefert.

§. 1285. Pinit $Ꞓ_6 Ħ_{12} O_{10}$. Er wird in Californien von den Indianern aus Pinus lambertiana gewonnen, indem sie Feuer an den Fuss der Baumstämme anlegen; der Pinit sammelt sich dann in den Höhlungen der Stämme. Er schmeckt fast so süss wie Kandis, ist leicht in Wasser, etwas in kochendem Weingeist, kaum in absolutem Alkohol löslich und besitzt ein spec. Gew. von 1,52; seine Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts. — Kalische Kupferoxydlösung wird nicht von dem Pinit reducirt, auch nicht nach der Behandlung desselben mit Schwefelsäure. Mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung giebt er einen Niederschlag. Er ist nicht gährungsfähig.

Glucoside und verwandte Stoffe.

§. 1286. Diese in den Pflanzen sehr verbreiteten, bis jetzt aber noch nicht künstlich dargestellten Stoffe zeichnen sich durch die Eigenschaft aus, bei Behandlung mit Säuren oder Alkalien oder Fermenten unter Aufnahme von Wasser sich in Zucker und andere Stoffe zu zerlegen. Der abgeschiedene Zucker scheint meistens Traubenzucker zu sein, in einigen Fällen ist jedoch nachgewiesen, dass er aus einer Kupferlösung nicht eben so viel Oxydul abscheidet, wie eine gleiche Menge Traubenzucker. Die neben Zucker auftretenden Stoffe sind sehr verschiedener Art, gewöhnlich schwache Säuren, zuweilen indifferente Stoffe. — Unter den im Folgenden aufgezählten Verbindungen sind einige, aus welchen man bis jetzt noch keinen Zucker abgeschieden hat, die aber wegen ihrer übrigen chemischen Eigenschaften am geeignetsten hier mit abgehandelt werden.

Gerbsäuren.

Galläpfelgerbsäure	$Ꞓ_{27} Ħ_{22} O_{34}$
Moringerbsäure	$Ꞓ_{18} Ħ_{16} O_{20}$ (?)
Kaffeegerbsäure.	
Chinagerbsäure.	
Catechusäure $Ꞓ_{17} Ħ_{18} O_{14} + 6$ aq. (?)	
Kinogerbsäure.	
Amygdalin	$C_{20} Ħ_{27} NO_{22}$ (§. 818).
Salicin	$Ꞓ_{13} Ħ_{18} O_{14}$ (§. 929).
Populin	$Ꞓ_{20} Ħ_{22} O_{16}$ (§. 935).
Ruberythrinsäure (§. 1135).	
Quercitrin	$Ꞓ_{18} Ħ_{18} O_{20} +$ aq.
Ononin	$Ꞓ_{30} Ħ_{34} O_{26}$.

Phloridzin	$C_{21} H_{24} O_{20} + 4 aq.$
Aesculin	$C_{21} H_{24} O_{26}$.
Arbutin	$C_{18} H_{24} O_{20}$.
Phillyrin	$C_{27} H_{34} O_{22} + 3 aq.$
Caincasäure	$C_{16} H_{26} O_{14}$ (?).
Saponin.	
Convolvulin	$C_{31} H_{50} O_{32}$ (?).
Jalappin	$C_{34} H_{56} O_{32}$.

Gerbsäuren.

§. 1287. Diese Stoffe reagiren sauer, schmecken adstringirend, geben mit Eisenoxydsalzen schwarze oder grüne Färbungen, gehen mit den meisten Alkaloiden unlösliche Verbindungen ein, fällen Leim, bilden mit den thierischen Häuten Leder und geben mit den Proteinverbingen Niederschläge. Nur von der Galläpfelgerbsäure ist bis jetzt mit Sicherheit nachgewiesen, dass sie ein Glucosid ist.

Galläpfelgerbsäure $C_{27} H_{22} O_{34}$.

§. 1288. Sie findet sich in den Galläpfeln (Auswüchse der Zweige von Quercus infectoria, welche von der Gallwespe durch das Einlegen der Eier verursacht werden), in den chinesischen Galläpfeln und im Sumach (Rhus coriaria). Gepulverte Galläpfel werden in einem Deplacirungsapparat mit gewöhnlichem (wasser- und weingeisthaltigem) Aether ausgezogen; in der untergestellten Flasche scheiden sich zwei Schichten ab, eine obere, dünnflüssige, ätherische, die wenig Gerbsäure gelöst enthält und eine untere, syrupdicke, wässrige, welche eine gesättigte Lösung der Gerbsäure ist. Letztere wird zur Trockne verdunstet, der schwammige glänzende Rückstand in wenig Wasser gelöst und wieder verdunstet. Diese zweite Lösung in Wasser hat zum Zweck geringe Mengen einer Verbindung der Gerbsäure zu zerstören; die sich beim Abdampfen in reine Gerbsäure und wahrscheinlich Alkohol zerlegt (vielleicht also Gerbsäureäther ist). — Die in der Eichenrinde vorkommende Gerbsäure ist nicht identisch mit der Galläpfelgerbsäure, denn es lässt sich aus ihr keine Gallussäure und Pyrogallussäure darstellen.

Die Gerbsäure ist ein weisses oder schwach gelblich gefärbtes, glänzendes, amorphes Pulver, das keinen Geruch besitzt, stark adstringirend schmeckt, stark Lackmus röthet, sich leicht in Wasser, in Alkohol und auch in Aether in ziemlicher Menge löst; die ätherische Lösung scheidet sich auf Zusatz von wenig Wasser in zwei, von mehr Wasser in drei Schichten und von noch mehr Wasser wieder in zwei Schichten; die untere ist eine concentrirte wässrige, die obere eine verdünnte ätherische Lösung der Gerbsäure. In fetten und flüchtigen Oelen ist die Gerbsäure unlöslich. Beim Erhitzen schmilzt die Gerbsäure, liefert zwischen 210° und 215° Pyrogallussäure, Kohlensäure, brenzliche Producte

und hinterlässt einen schwarzen Rückstand von Gallhuminsäure; bis 250° erhitzt entsteht bei weitem mehr Gallhuminsäure.

Die wässrige Lösung der reinen Gerbsäure hält sich unverändert bei Luftabschluss, die verdünnte Lösung nimmt aus der Luft Sauerstoff auf, giebt dafür Kohlensäure ab und es scheiden sich Nadeln von Gallussäure ab. Diese Umsetzung wird durch Fermente befördert, namentlich durch die in den Galläpfeln vorkommende stickstoffhaltige Substanz; aber auch Bierhefe, Emulsin, Proteïnverbindungen u. s. w. haben ähnlichen Einfluss und zerlegen gleichzeitig den aus der Gerbsäure abgeschiedenen Zucker in Kohlensäure und Alkohol.

Kochsalz, essigsaures Kali und andere Alkalisalze (aber nicht Salpeter und Glaubersalz) fällen die Gerbsäure aus ihrer wässrigen Lösung; starke Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure u. s. w. bringen in derselben einen Niederschlag von Gerbsäure hervor. (Es werden nicht Verbindungen der zum Fällen angewandten Säure mit Gerbsäure ausgeschieden, wie man früher annahm.)

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte die Gerbsäure mit bräunlicher Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung schwarz und entwickelt schweflige Säure. Verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure zerlegen sie beim Kochen in Gallussäure und Zucker:

$$\underset{\text{Gerbsäure.}}{€_{27}H_{22}O_{34}} + 8HO = 3(\underset{\text{Gallussäure.}}{€_7 H_6 O_{10}}) + €_6 H_{12} O_{12}$$

Salpetersäure oxydirt sie rasch zu Oxalsäure.

Chlor färbt die Lösung der Gerbsäure erst roth, dann gelb und bewirkt zuletzt Entfärbung und vollständige Zersetzung.

Die Lösung der Gerbsäure in Alkalien absorbirt aus der Luft Sauerstoff, färbt sich dunkler und zersetzt sich. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entsteht Gallussäure.

Wird Gerbsäurelösung mit Ammoniak und schwefligsaurem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur oder in Siedhitze verdunstet, so entstehen verschiedene §. 1289 beschriebene Producte.

Die Gerbsäurelösung giebt mit Stärke-, Albumin-, Chinin-, Cinchonin-, Brucin-, Strychnin-, und andern Lösungen Niederschläge. In Leimlösung entsteht ein Niederschlag, der beim Erwärmen verschwindet, wenn diese im Ueberschuss bleibt, sich dagegen in der Hitze in elastischen Häuten abscheidet, wenn überschüssige Gerbsäurelösung zugefügt wurde. — Wird ein Stück Haut in eine Gerbsäurelösung gehängt, so absorbirt dasselbe in einiger Zeit alle Gerbsäure; enthielt die Gerbsäure Gallussäure so lässt sich diese dann in der Lösung nachweisen.

In Eisenoxydlösungen bringt die Gerbsäure einen schwarzen, in Brechweinsteinlösung einen weissen Niederschlag hervor.

Die Gerbsäure ist dreibasisch. Sie zerlegt die kohlensauren Salze mit Aufbrausen und fällt die meisten Metallsalze.

Die gerbsauren Salze in Lösung und in feuchtem Zustande verändern sich rasch an der Luft, vorzüglich wenn die Basis im Ueberschuss ist.

Gerbsaures Ammoniak. In einer Gerbsäurelösung bringt kohlensaures Ammoniak einen weissen Niederschlag hervor; wird Ammoniakgas durch die Lö-

sung der Gerbsäure in absolutem Alkohol geleitet, so scheiden sich weisse Flocken ab, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure bräunlich werden.

Gerbsaures Kali $C_{27} H_{20} K_2 O_{34}$ (?) Weingeistiges Kali wird zu einer concentrirten weingeistigen Gerbsäurelösung gefügt, bis an der Oberfläche rothe Streifen erscheinen; es scheiden sich weisse Flocken aus, die leicht löslich in Wasser sind. — Weingeistige Gerbsäurelösung bringt in einer Lösung von kohlensaurem Kali einen anders zusammengesetzten pulverigen Niederschlag hervor.

Gerbsaures Natron $C_{27} H_{20} Na_2 O_{34}$ (?) Es wird wie das Kalisalz dargestellt und ist nach dem Trocknen im Wasserbade eine leichte, gelbliche Masse, die mit wenig Wasser gummiartig wird, in mehr Wasser sich löst.

Gerbsaurer Baryt. Chlorbarium bringt in einer Lösung von gerbsaurem Natron einen selbst in heissem Wasser schwer löslichen Niederschlag hervor ($C_{27} H_{20} Ba_2 O_{34}$?). Bringt man in heisse Gerbsäurelösung kohlensauren Baryt, so lange noch Aufbrausen erfolgt, so fällt absoluter Alkohol aus der Lösung einen anders zusammengesetzten, pulverigen Niederschlag.

Gerbsaurer Kalk. Chlorcalcium fällt die concentrirte Lösung des gerbsauren Ammoniaks; überschüssiges Kalkhydrat scheidet aus der Gerbsäurelösung ein fast unlösliches basisches Salz ab.

Gerbsaure Magnesia. Ein fast unlösliches basisches Salz, entsteht bei Digestion der Gerbsäurelösung mit Magnesia oder kohlensaurer Magnesia.

Gerbsaures Eisenoxydul ist ein weisser gelatinöser Niederschlag, der beim Vermischen concentrirter Lösungen von Gerbsäure und Eisenvitriol entsteht. An der Luft wird er schwarz.

Gerbsaures Eisenoxyd $C_{27} H_{19} fe_3 O_{34}$. Schwarzer Niederschlag, der auch bei starker Verdünnung durch ein Eisenoxydsalz in einer Gerbsäurelösung hervorgebracht wird; er entfärbt sich beim Kochen mit überschüssiger Gerbsäure, indem die Gerbsäure oxydirt und das Eisenoxyd in Oxydul verwandelt wird. — Die schwarze Farbe der Dinte rührt von gerbsaurem Eisenoxyd her.

Gerbsaures Zinkoxyd. Weisser Niederschlag.

Gerbsaures Kupferoxyd. Gelbbraune Flocken, die Gerbsäure aus einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd abscheidet.

Gerbsaures Bleioxyd $C_{27} H_{19} Pb_3 O_{34} + 3$ aq. Niederschlag, den essigsaures Bleioxyd in überschüssiger Gerbsäurelösung hervorbringt; bei 120° entweicht das Krystallwasser, bei 150° tritt Zersetzung ein. — Ein basisches Salz $C_{27} H_{19} Pb_3 O_{34}$, 6PbO wird durch Gerbsäure aus einer heissen Bleizuckerlösung, welche im Ueberschuss bleiben muss, gelblich und pulverig gefällt. — Fällt man die wässrige Lösung der Gerbsäure in gelinder Wärme mit überschüssigem Bleizucker, und wäscht mit kochendem Wasser aus, so ist der Niederschlag $C_{27} H_{19} Pb_3 O_{34}$, 3PbO + 3 aq. zusammengesetzt; das Krystallwasser entweicht bei 120°.

Gerbsaures Silberoxyd. Rothbrauner Niederschlag, der sich bei tropfenweisen Zusatz von Silberlösung zur Gerbsäurelösung bildet; Gerbsäure zur Silberlösung gefügt bringt einen schwarzen Niederschlag hervor, der metallisches Silber enthält.

Gerbsaures Quecksilberoxydul. Gelber Niederschlag, beim Vermischen von salpetersaurem Quecksilberoxydul und gerbsaurem Kali entstehend.

Gerbsaures Quecksilberoxyd. Rother Niederschlag, er löst sich in Salzsäure und aus der Lösung scheidet sich allmälig Calomel ab.

Gerbsaures Antimonoxyd. Weisser, gelatinöser Niederschlag, auf Zusatz von Brechweinstein zur Gerbsäurelösung entstehend.

Gerbsaures Zinnoxydul wird in weissen, voluminösen Flocken durch Zinnchlorür aus Gerbsäurelösung gefällt.

§. 1289. Nach der hier angenommenen Constitution der Gerbsäure ist dieselbe $C_{27} H_{22} O_{34}$ zusammengesetzt, ist dreibasisch und zerlegt sich bei Einwir-

kung verschiedener Agentien in Gallussäure und Zucker. Diese Formel der Gerbsäure wurde zuerst von Strecker festgestellt, der auch beim Eindampfen der Gerbsäurelösung mit überschüssigem Bleioxyd und Erhitzen des Rückstandes auf 130° fand, dass 4,4 % = 3 Aeq. HO durch dieses Metalloxyd ausgetrieben werden; derselbe Chemiker zerlegte endlich die Gerbsäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Gallussäure und einen süss schmeckenden Stoff und fand, dass letzterer, nachdem er im Vacuum getrocknet war, noch 9,2 % = 2 Aeq. HO bei 100° verlor und der Rückstand die Zusammensetzung des Traubenzuckers $C_6 H_{12} O_{12}$ besass, mit dem überhaupt alle Eigenschaften übereinstimmten (§. 1265).

Von Knop ist eine andere Ansicht über die Constitution der Gerbsäure aufgestellt, die aber bis jetzt auf zu wenigen Thatsachen begründet ist, als dass sie mit der oben angeführten concurriren könnte.

Nach dieser Ansicht ist die Gerbsäure $C_{18} H_{16} O_{22}$ zusammengesetzt; sie soll der zweifach gallussaure Aether des hypothetischen und dem Glycerin analogen Alkohols $C_4 H_{10} O_6$ sein, welcher die drei Aether $C_4 H_8 O_6$ — $C_4 H_6 O_4$ — $C_4 H_4 O_2$ besitzen soll; die Gerbsäure ist dann $= C_4 H_4 O_2 + 2 C_7 H_6 O_{10}$. — Die Derivate und Zersetzungen der Gerbsäure und Gallussäure, die zu diesem Resultate geführt haben, sind folgende:

Bei Behandlung der Gerbsäure in wässriger Lösung mit schwefligsaurem Ammoniak in der Siedhitze entstehen Gallussäureamid und Paragallussäurehydrylaminamid:

$$C_{18} H_{16} O_{22} + 8HO + 2NH_3 = C_7 H_7 NO_8 + C_{11} H_{19} (NH_4) O_{22}.$$

Gerbsäure. Gallussäureamid. Paragallussäurehydrylaminamid.

Wird die Gerbsäure aber bei gewöhnlicher Temperatur mit schwefligsaurem Ammoniak behandelt oder mit letzterem Salze in alkoholischer Lösung gekocht, so entstehen Gallussäurehydrylaminamid und Paragallussäureamid:

$$C_{18} H_{16} O_{22} + 8HO + 2NH_3 = C_{11} H_{21} NO_{22} + C_7 H_5 (NH_4) O_8.$$

Gerbsäure. Paragallussäureamid. Gallussäurehydrylaminamid.

1. Gallussäureamid (Tannigenamsäure) $C_7 H_7 NO_8 + 3$ aq. Drei Unzen Gerbsäure werden in siedender Lösung mit einer Mischung von 4 Unzen starkem Ammoniak und dem aus 3 Drachmen kohlensaurem Ammoniak bereitetem saurem schwefligsaurem Salze so lange versetzt, bis der Ammoniakgeruch deutlich hervortritt, worauf bei starkem Feuer bis zum Dickwerden der Flüssigkeit eingedampft wird. Ist die Flüssigkeit auf etwa 40° abgekühlt, so leitet man schweflige Säure hinein und lässt einen Tag ruhig stehen. Das Gallussäureamid scheidet sich oft schon während des Einleitens der schwefligen Säure aus. — Grosse blättrige Krystalle, die bei 80°—90° das Krystallwasser verlieren, in Wasser und Salzsäure in der Kälte wenig, in der Hitze leichter löslich sind. Bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure tritt Zersetzung unter Bildung von Gallussäure und Ammoniak ein; Kalilauge zersetzt das Gallamid rasch; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt es sich stark und die erstarrte Masse scheidet auf Zusatz von Wasser ein weisses Pulver ab; beim Kochen mit saurer Platinchloridlösung wird aller Stickstoff als Platinsalmiak gefällt. Essigsaures Bleioxyd bringt in der Lösung einen Niederschlag hervor, der Essigsäure enthält.

Paragallussäure $C_{11} H_{20} O_{24}$(?). Der vom auskrystallisirtem Gallussäureamid abfliessende Syrup, welcher Paragallussäurehydrylamid ist, wird mit verdünnter Salzsäure vermischt auf flachen Tellern stehen gelassen, bis alle schweflige Säure entwichen ist und dann mit Chlorbleilösung in Fractionen gefällt, bis der Niederschlag keinen braunen Farbenton mehr zeigt; man fällt nun mit Zinnchlorid in 3—4 Fractionen, indem man jedesmal so viel Ammoniak zusetzt, bis der Niederschlag erscheint, die Flüssigkeit muss aber saure Reaction behalten; endlich wird ein grosser Ueberschuss von Zinnchlorid und so viel Ammoniak zugefügt, dass die von diesem Niederschlage ablaufende Flüssigkeit von Ammoniak weiss gefällt wird und der gelbe Niederschlag, bestehend aus paragallussaurem Zinnoxyd, vermischt mit überschüssigem Zinnoxyd, ausgewaschen. — Die Paragallussäure ist unkrystallinisch, reagirt auf Eisen wie die Gerbsäure, giebt mit den Alkalien lösliche Salze, die sich sogleich an der Luft oxydiren; versetzt man ihre Lösung in einer Säure, mit der man sie aus ihrem Amid abschied, mit

einem Metallsalz und neutralisirt annähernd mit einem Alkali, so entsteht ein amorpher schleimiger Niederschlag. Bleichlorid bringt einen etwas gelblichen Niederschlag hervor, der sich an der Luft oxydirt und dunkel wird.

Zinnchlorid und Ammoniak zur salzsauren Lösung der Paragallussäure gesetzt, bringen darin einen schwefelgelben, in Wasser unlöslichen Niederschlag hervor, wenn man so viel Ammoniak hinzufügt, dass Zinnoxyd mit gefällt wird.

Hydrylamin NH_5. Diese Basis soll in seinem Geruche und den Reactionen vom Ammoniak nicht verschieden sein. Das Hydrylaminplatinchlorid $NH_5Cl, PtCl$, enthält 45,5% Pt, hat unter dem Mikroscope dasselbe Ansehen wie Platinsalmiak, scheidet sich jedoch langsamer als Platinsalmiak aus und beim Erhitzen im Tiegel zersetzt es sich so plötzlich, dass immer ein Theil des Salzes mit fortgerissen wird; es wird auch beim Erhitzen desselben kein Chlor, wie beim Platinsalmiak entwickelt, sondern nur Salzsäure und Salmiak. Das saure oxalsaure Hydrylamin, aus wässriger Lösung durch Weingeist gefällt, lässt sich weich anfühlen, während das oxalsaure Ammoniak hart ist.

§. 1290. Gallussäure $C_7H_6O_{10} + 2$ aq. Man hat sie in den Mangokörnern (Mangifera indica), in den Blättern der Bärentraube (Arctostaphylos uva ursi), in den Früchten der Caesalpinia coriaria, im Sumach (Rhus coriaria) u. s. w. gefunden und sie kann durch Zerlegung der Gerbsäure dargestellt werden. — Pflanzentheile, worin sie zugleich mit Gerbsäure vorkommt, werden mit Wasser ausgezogen; aus dem Auszug fällt man mit einer Leimlösung die Gerbsäure, verdampft das Filtrat zur Trockne und entzieht dem Rückstand mit kochendem Weingeist die Gallussäure; beim Verdunsten des weingeistigen Auszugs krystallisirt die Gallussäure. — Gepulverte und befeuchtete Galläpfel lässt man an einem 20° — 25° warmem Orte mehrere Monate stehen, entfernt die braune Flüssigkeit durch Abpressen und kocht den Rückstand mit Wasser aus; die heiss filtrirte Lösung setzt beim Erkalten Krystalle der Gallussäure ab, die durch Behandlung mit Thierkohle gereinigt werden. — Gerbsäure wird mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und die beim Erkalten sich abscheidende Gallussäure erst mehreremal aus kochendem Wasser umkrystallisirt, darauf aus der heissen wässrigen Lösung mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die Gallussäure krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln, die geruchlos sind, schwach sauer und adstringirend schmecken, sich in 100 Thl. kaltem, in 3 Thl. kochendem Wasser, sehr leicht in Weingeist, schwieriger in Aether lösen; bei 100° verliert sie das Krystallwasser, bei 210° — 215° zerlegt sie sich in Kohlensäure und Pyrogallussäure:

$$\underset{\text{Gallussäure.}}{C_7H_6O_{10}} = CO_4 + \underset{\text{Pyrogallussäure;}}{C_6H_6O_6}$$

bei 240°—250° entweichen Kohlensäure und Wasser und es bleibt ein schwarzer Rückstand von Gallhuminsäure.

Bei Luftabschluss verändert sich die Lösung der Gallussäure nicht; hat die Luft Zutritt, so scheidet sich unter Kohlensäureentwicklung ein schwarzer Körper ab, was namentlich bei Gegenwart von Alkalien eintritt. Kocht man mit überschüssigem Kali, so wird sie in eine schwarze Säure verwandelt.

Erhitzt man die Gallussäure mit einer concentrirten Chlorcalciumlösung, so entwickelt sich bald Kohlensäure und bei 120° setzt sich ein gelbes, sauer reagirendes Krystallpulver ab; auf Papier verursacht es nach einiger Zeit einen schwarzen Flecken. — Lässt man die mit zweifach kohlensaurem Kalk versetzte Gallussäurelösung an der Luft stehen

so soll sich die Flüssigkeit blau färben und einen grünblauen Niederschlag absetzen.

Die Gallussäure tritt in gelinder Wärme an concentrirte Schwefelsäure Wasser ab und verwandelt sich in Rufigallussäure:

$$\underset{\text{Gallussäure.}}{C_7H_6O_{10}} = \underset{\text{Rufigallussäure.}}{C_7H_4O_8} + 2HO$$

Salpetersäure verwandelt die Gallussäure in Oxalsäure. Chlor färbt erst die wässrige Lösung der Gallussäure gelb oder braun und zerstört darauf die Säure vollständig.

Die Gallussäure fällt nicht die Alkaloide und Leimlösung; mit Gummi gemischt bringt sie in der Leimlösung einen Niederschlag hervor. Eisenoxydsalze färbt sie tief blau. Aus Gold- und Silberlösung reducirt sie die Metalle.

Die Gallussäure ist dreibasisch. — Die trocknen Salze verändern sich nicht an der Luft; die Lösungen ebenfalls nicht, wenn sie überschüssige Säure enthalten; bei Ueberschuss an Alkali absorbiren sie rasch Sauerstoff und färben sich schwarz.

Gallussaures Ammoniak $C_7H_5(NH_4)O_{10} + 2aq$. Trocknes Ammoniakgas wird in die Lösung der Gallussäure in absolutem Alkohol geleitet; das abgeschiedene Salz krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, schwach bräunlich gefärbten Nadeln. Dasselbe Salz scheint nach dem Vermischen einer heissen Gallussäurelösung mit Ammoniak und schwefligsaurem Ammoniak beim Erkalten sich abzuscheiden. — Wird die Gallussäurelösung mit schwefligsaurem Ammoniak und einem grossen Ueberschuss an Ammoniak längere Zeit an einem warmem Orte stehen gelassen, so wird die Gallussäure vollständig zerstört, wobei Kohlensäure das wesentlichste Zersetzungsproduct ist. — Versetzt man die Gallussäurelösung mit nur so viel schwefligsaurem und caustischem Ammoniak, dass sie sich wenig färbt, so krystallisirt nach einigen Wochen ein braunes, durch mehrmaliges Umkrystallisiren weiss zu erhaltendes Salz, welches saures gallussaures Hydrylamin sein soll.

Gallussaures Kali $2C_7H_5KO_{10}, C_7H_6O_{10} + 2aq$. In die weingeistige Gallussäurelösung tropft man Kalilauge bis an der Oberfläche grüne Streifen erscheinen. Der flockige Niederschlag löst sich mit brauner Farbe in Wasser und wird von absolutem Alkohol in kleinen braunen Nadeln wieder abgeschieden.

Gallussaures Natron $C_7H_5NaO_{10} + 6aq$. Kleine Nadeln, die wie das Kalisalz erhalten werden.

Gallussaurer Baryt $C_7H_5BaO_{10} + 3aq$. Kohlensaurer Baryt wird mit kochender Gallussäurelösung behandelt und das Filtrat eingekocht. In Wasser wenig, in Alkohol nicht lösliche krystallinische Krusten. — Chlorbarium fällt dieselbe Verbindung aus mit überschüssigem Ammoniak versetzter Gallussäure.

Gallussaurer Strontian $C_7H_5SrO_{10} + 4aq$. Er wird wie das Barytsalz erhalten und bildet kleine Nadeln.

Gallussaurer Kalk $C_7H_5CaO_{10} + 3aq$. Kleine Nadeln.

Gallussaure Magnesia $C_7H_4Mg_2O_{10} + 4aq$. Essigsaure Magnesia wird mit überschüssiger Gallussäure gekocht und die fast zur Trockne gebrachte Masse mit Alkohol ausgezogen. Das Magnesiasalz bleibt als weisses in Wasser wenig lösliches Pulver zurück.

Wird kohlensaure Magnesia mit Gallussäure gekocht, so entstehen weisse, krystallinische, basische Salze.

Gallussaure Thonerde. Beim Kochen von Thonerdehydrat mit Gallussäurelösung entsteht ein unlösliches basisches Salz. Alaunlösung wird erst nach Zusatz von essigsaurem Natron in der Wärme von Gallussäure gefällt.

Gallussaures Zinkoxyd $C_7 H_4 Zn_2 O_{10}$, 2 ZnO. Weisser, voluminöser Niederschlag, den Gallussäure in essigsaurer Zinklösung hervorbringt.

Gallussaures Nickeloxyd. Bei Behandlung von Nickeloxydhydrat oder kohlensaurem Nickeloxyd mit Gallussäure entsteht ein grünes, kaum lösliches basisches Salz.

Gallussaures Kobaltoxyd $C_7 H_4 Co_2 O_{10} + 6$ aq. Rother, pulveriger Niederschlag, beim Kochen von Gallussäure mit essigsaurem Kobaltoxyd und Verdampfen der Flüssigkeit sich bildend.

Gallussaures Eisenoxyd. Eisenoxydlösungen werden von Gallussäure blau gefärbt; beim Erwärmen tritt Entfärbung, Entwicklung von Kohlensäure und Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul ein. Weingeistige Lösungen von Gallussäure und schwefelsaurem Eisenoxyd färben sich nach dem Vermischen beim Erwärmen blau, während gleichzeitig Eisenvitriol und beim Erkalten harzig erstarrende Tropfen abgeschieden werden.

Gallussaures Manganoxydul $C_7 H_4 Mn_2 O_{10} + 3$ aq. (?) Weisses Krystallpulver, beim Erwärmen der Gallussäure mit essigsaurem Manganoxydul sich abscheidend.

Gallussaures Bleioxyd $C_7 H_4 Pb_2 O_{10} +$ aq. Weisser, krystallinisch werdender Niederschlag, der von Bleizucker in heisser überschüssiger Gallussäurelösung hervorgebracht wird; in heisser Essigsäure ist er leicht löslich. — Giesst man Gallussäurelösung in überschüssige, kochende Bleizuckerlösung, so entsteht ein weisser flockiger, beim Kochen gelb und krystallinisch werdender Niederschlag; die Zusammensetzung des gelben Niederschlags ist $C_7 H_3 Pb_3 O_{10}$, PbO.

Gallussaures Antimonoxyd. Brechweinstein bringt in Gallussäurelösung einen weissen Niederschlag hervor.

Gallussaures Zinnoxydul $C_7 H_4 Sn_2 O_{10}$, 2 SnO. Weisser krystallinischer Niederschlag, beim Vermischen von Gallussäurelösung mit Zinnchlorür sich bildend.

Gallussäureamid. Vergl. §. 1289.

§. 1291. Pyrogallussäure $C_6 H_6 O_6$. Aus Gallussäure und Gerbsäure entsteht sie bei einer Temperatur von 210°—215°.

In einem Sublimationsapparat, wie er zur Darstellung der Benzoesäure dient, wird der zur Trockne gebrachte wässrige Auszug der Galläpfel längere Zeit erhitzt, oder auch Gerbsäure oder Gallussäure in einer Retorte bei 210°—215° destillirt.

Weisse Blättchen, in $2\frac{1}{2}$ Thl. kaltem Wasser, weniger in Alkohol und Aether löslich, bei 115° schmelzend, bei 210° siedend, bei 250° sich schwärzend, und Wasser und Gallhuminsäure gebend:

$$\underset{\text{Pyrogallussäure}}{C_6 H_6 O_6} = 2 H O + \underset{\text{Gallhuminsäure.}}{C_6 H_4 O_4}$$

Die trockne Pyrogallussäure verändert sich nicht an der Luft, die Lösung bräunt und zersetzt sich vorzüglich rasch in der Wärme; wird überschüssiges Alkali hinzugefügt, so wird Sauerstoff in dem Maasse absorbirt, dass man diese Lösung zu eudiometrischen Versuchen benutzen kann; die kalische Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen schwarzen Rückstand, der kohlensaures und essigsaures Salz enthält.

Kalkmilch färbt Pyrogallussäure schön roth, die Farbe geht aber rasch in braun über.

Eisenvitriollösung wird von Pyrogallussäure blau, Eisenchloridlösung roth gefärbt.

Chromsaures Kali färbt die Pyrogallussäurelösung braun.

Chlor färbt die Lösung der Pyrogallussäure roth, es entsteht Salzsäure und beim Verdunsten bleibt eine rothe, gummige Masse. — Concentrirte Schwefelsäure scheint die Krystalle ohne Zersetzung zu lösen, verdünnte Schwefelsäure färbt sie erst roth, dann schwarz.

Silber-, Quecksilber-, Gold- und Platinlösungen werden von der Pyrogallussäure reducirt. Man wendet sie in der Photographie und zum Färben der Haare an.

Die Pyrogallussäure röthet nicht Lackmus; sie zersetzt die kohlensauren Alkalien, aber nicht die kohlensauren alkalischen Erden; an der Luft färben sich die Salze sehr rasch, ihre Lösungen müssen daher im Vacuum verdunstet werden.

Die Verbindungen mit Ammoniak, Kali und Natron sind leicht löslich. Bleizucker bringt in der Lösung der Pyrogallussäure einen weissen voluminösen Niederschlag hervor, der sich an der Luft färbt und nach dem Trocknen im Vacuum $2\,C_6H_5PbO_6 + PbHO_2$ zusammengesetzt zu sein scheint.

§. 1292. Ellagsäure $C_{14}H_6O_{16} + 4$ aq. Sie bildet sich beim Stehen eines Galläpfelauszugs an der Luft und findet sich in einigen Arten der orientalischen Bezoare. — Der aus dem Galläpfelauszug abgesetzte Niederschlag wird mit kochendem Wasser von der Gallussäure befreit, der Rückstand in Kalilauge gelöst und daraus mit einer Säure die Ellagsäure gefällt. — Die Bezoare, welche aus Ellagsäure bestehen, sind dunkel olivenfarbig, von der Grösse einer Bohne bis zu der eines Eies und bestehen aus übereinander gelagerten Schichten; beim Erhitzen verkohlen sie und bekleiden sich mit Krystallen, während eine andere Art Bezoare, die Lithofellinsäure enthalten, beim Erhitzen schmelzen. Die zerriebenen Bezoare werden in einem verschlossenen Glase mit mässig concentrirter Kalilauge geschüttelt und aus der klar abgegossenen Lösung wird mittelst Kohlensäure ellagsaures Kali gefällt, das man aus heissem Wasser umkrystallisirt und mit concentrirter Salzsäure zersetzt.

Die Ellagsäure ist ein blass gelbliches, aus mikroscopischen Prismen bestehendes Pulver, das keinen Geschmack besitzt, bei 200° wasserfrei ist, in höherer Temperatur verkohlt ohne zu schmelzen und sich dabei mit gelben Nadeln bedeckt, in Aether nicht, in Wasser kaum und in Weingeist wenig mit gelber Farbe löslich ist.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Ellagsäure in der Wärme mit gelber Farbe, Wasser fällt sie wieder unverändert. Schweflige Säure verwandelt sie nach einiger Zeit in eine Gallerte, die sich bald verflüssigt und krystallinische Ellagsäure abscheidet.

Eisenchorid färbt sie grünlich und löst sie nach einiger Zeit mit schwarzblauer Farbe; weingeistige Eisenchloridlösung verwandelt sie in eine dem Berlinerblau ähnliche Masse, aus welcher Salzsäure wieder Ellagsäure abscheidet.

Ellagsaures Ammoniak. Die Säure wird nur wenig von kaustischem Ammoniak gelöst.

Ellagsaures Kali $C_{14}H_4K_2O_{16}$. Man löst Ellagsäure in kaustischem Kali und leitet Kohlensäure durch die Lösung. Leichte, grau oder gelblich gefärbte Masse, die unter dem Mikroscop in durchscheinenden Prismen erscheint und sich in kaltem Wasser wenig löst. — Digerirt man Ellagsäure mit wein-

geistiger Kalilösung, so scheidet sich ein citronengelbes, aus mikroscopischen Prismen bestehendes und in Wasser sehr lösliches Pulver ab, das sich an der Luft rasch färbt. — Eine Lösung der Ellagsäure in Kalilauge färbt sich an der Luft roth und wird dann wieder klar, in dem sich an der Oberfläche schwarze Krystalle absetzen; in kaltem Wasser sind sie schwer, in kochendem leichter löslich, aus letzterer Lösung scheidet sich aber wieder ellagsaures Kali als krystallinisches Pulver ab.

Ellagsaures Natron $Є_{14}H_4Na_2O_{16}$. Hellgelbes Krystallpulver, welches durch Kohlensäure aus der Lösung der Ellagsäure in Natronlauge gefällt wird. Aus der heissen Lösung der Ellagsäure in Natronlauge setzen sich bei Luftabschluss gelbe, warzenförmige, in kochendem Wasser leicht lösliche Krystalle ab.

Ellagsaurer Baryt. Gelbe Verbindung, die aus Ellagsäure und kochendem Barytwasser dargestellt wird.

Ellagsaurer Kalk und ellagsaure Magnesia gleichen dem Barytsalz.

Ellagsaures Bleioxyd. Gelber, amorpher Niederschlag, beim Vermischen der weingeistigen Lösungen von Ellagsäure und Bleizucker sich bildend.

§. 1293. Rufigallussäure $Є_7H_4O_8 + 2$ aq. Man erhitzt 1 Thl. Gallussäure mit 5 Thl. concentrirter Schwefelsäure auf etwa 140°, giesst die Masse nach dem Erkalten in Wasser und wäscht den rothbraunen, aus flockigen und krystallinischen Theilen bestehenden Niederschlag mit Wasser. — Die Rufigallussäure bildet kermesbraune, krystallinische Körner, die bei 120° das Krystallwasser verlieren, in stärkerer Hitze verkohlen und sich mit rothen Prismen bedecken; sie löst sich in etwa 3500 Thl. Wasser, leicht in Kali, woraus sich mit der Zeit gefärbte Krystalle absetzen. — Mit Alaun oder Eisensalzen gebeiztes Zeug färbt die Rufigallussäure roth.

§. 1294. Tannoxylsäure ($Є_7H_6O_{12}$?). Die in der Kälte mit Gallussäure gesättigte Kalilauge färbt sich an der Luft roth und giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen ebenso gefärbten Niederschlag, der ein basisches Salz der Tannoxylsäure zu sein scheint. Mit Weingeist und Schwefelsäure behandelt liefert er eine rothbraune Lösung, die nicht zum Krystallisiren zu bringen ist.

Tannomelansäure ($Є_6H_4O_6$?). Gerbsäure wird mit überschüssigem Kali bei Luftzutritt gekocht, mit Essigsäure übersättigt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, mit Alkohol der Rückstand von essigsaurem Kali befreit und dann in Wasser gelöst; Bleizucker fällt aus der mit Essigsäure versetzten Lösung eine braune Verbindung, welche vielleicht ein basisches Salz der Tannomelansäure ist.

Gallhuminsäure $Є_6H_4O_4$ (?). Der schwarze, glänzende, in Wasser unlösliche Rückstand, welcher beim Erhitzen der Gerbsäure, Gallussäure oder Pyrogallussäure auf 250° bleibt, besteht aus Gallhuminsäure. Sie löst sich leicht in den Alkalien, entwickelt aus den kohlensauren Alkalien Kohlensäure, und wird durch Säuren aus diesen Lösungen in schwarzen Flocken gefällt. — Das Kalisalz, welches durch Kochen von überschüssiger Gallhuminsäure mit Kalilauge erhalten wird, bringt in den Salzen der alkalischen Erden und Metalle schwarze Niederschläge hervor; der Silberniederschlag ist $Є_6H_3AgO_4$ zusammengesetzt.

Moringerbsäure ($Є_{18}H_{16}O_{20}$?).

§. 1295. Sie findet sich zugleich mit der Morinsäure im Gelbholze (Morus tinctoria). — Aus dem heissen, concentrirten, wässrigen Auszuge des Gelbholzes setzt sich beim Erkalten morinsaurer Kalk ab, während Moringerbsäure in der Lösung bleibt. — In der Mitte der grossen Gelbholzstücke findet man die Moringerbsäure in rothgelben Ablagerungen, die man mehreremal aus heissem Wasser und zuletzt aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt.

Hellgelbes, aus mikroscopischen Prismen bestehendes Pulver, von süssem, gleichzeitig adstringirendem Geschmack, das sich in 6,4 Thl. kaltem, in 2,1 Thl. kochendem Wasser, leicht in Weingeist, Holzgeist und Aether, aber nicht in Terpentinöl und den fetten Oelen löst. — Die Moringerbsäure schmilzt bei 200°, schwärzt sich bei 250°, zersetzt sich vollständig bei 270°, wobei viel Kohlensäure entweicht und ein Gemenge von Phenylalkohol und Oxyphensäure überdestillirt.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Moringerbsäure, Wasser fällt sie unverändert; beim Erhitzen tritt Zersetzung ein; lässt man die Lösung in concentrirter Schwefelsäure einige Tage stehen, so scheidet sich ein rother krystallinischer Niederschlag von Rufimorinsäure ab.

Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird die Moringerbsäure zersetzt, wobei der Geruch nach Phenylalkohol auftritt; beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Rufimorinsäure gebildet.

Concentrirte Salpetersäure führt sie in Oxypikrinsäure über.

Chromsäure zersetzt sie leicht; bei Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure entwickeln sich Kohlensäure und Ameisensäure.

In kaustischen und kohlensauren Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe, an der Luft tritt Schwärzung der Lösungen ein.

Die Moringerbsäure wird aus ihren Lösungen vollständig von Leimlösung und thierischer Haut gefällt. In Eisenoxydoxydullösung bringt sie einen grünschwarzen, in Bleizucker einen gelben, in Brechweinstein einen gelbbraunen, in Kupfervitriol einen gelbbraunen, in Zinnchlorür einen röthlich gelben und in Platinchlorid einen gelben Niederschlag hervor.

Die Moringerbsäure treibt in der Siedhitze die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden.

Moringerbsaurer Kalk wird durch Kochen von kohlensaurem Kalk mit Moringerbsäurelösung erhalten und besteht aus mikroscopischen Krystallen.

Alaunlösung wird erst nach Zusatz von kohlensaurem Kali mit gelber Farbe von der Moringerbsäure gefällt.

Das Bleisalz fällt als gelbes krystallinisches Pulver, wenn man den in einer Bleizuckerlösung durch Moringerbsäure entstandenen Niederschlag in heissem Wasser löst. — Basisch essigsaures Bleioxyd fällt die Moringerbsäure chromgelb.

§. 1296. **Rufimorinsäure.** Sie bildet sich bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure und kochender verdünnter Salzsäure auf die Moringerbsäure. Man wäscht den rothen Niederschlag mit kaltem Wasser, löst ihn in kochendem Weingeist und fällt ihn daraus wieder mit Wasser. Rothe, voluminöse Flocken, die nach dem Trocknen ein amorphes, rothes Pulver bilden und sich leicht in Alkohol, weniger in Wasser und kaum in Aether lösen. Beim Erhitzen über 130° entwickelt die Rufimorinsäure Dämpfe von Oxyphensäure. Von concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure wird sie ohne Zersetzung gelöst, Salpetersäure führt sie in Oxalsäure und eine Nitrosäure über; Chlor zerstört die Säure in ihrer Lösung.

Mit den Alkalien und kohlensauren Alkalien bildet sie rothe Lösungen, die an der Luft langsam ihre Farbe verlieren; weingeistiges Kali bringt in der weingeistigen Lösung einen rothen Niederschlag hervor.

Beim Kochen mit Kali oder Barytwasser wird aus der Rufimorinsäure wieder Moringerbsäure erzeugt, welche beide auch gleiche Zusammensetzung zu haben scheinen.

In vielen Metallsalzen bringt die mit Ammoniak versetzte Lösung der Rufimorinsäure rothe Niederschläge hervor.

Das **Bleisalz** ist ein rothes, krystallinisches Pulver.

§. 1297. **Morinsäure.** Das Kalksalz setzt sich beim Erkalten des heissen, wässrigen Auszuges des Gelbholzes ab. Der Niederschlag wird in kochendem Weingeist gelöst, daraus durch Zusatz von Wasser das reine Kalksalz gefällt, welches man dann in heisser weingeistiger Lösung mit Oxalsäure zersetzt. Das von oxalsaurem Kalk erhaltene Filtrat vermischt man mit Wasser und trocknet den Niederschlag bei Luftabschluss.

Weisses, krystallinisches Pulver, an der Luft gelblich werdend, in etwa 4000 Thl. kaltem und 1060 Thl. kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether mit gelber Farbe löslich. Die Morinsäure schwärzt sich bei 300° und liefert dieselben Producte wie die Moringerbsäure; sie scheint dieselbe Zusammensetzung wie diese Säure zu besitzen.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Morinsäure, durch Wasser wird sie wieder unverändert gefällt. Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in Oxypikrinsäure.

Schwache Säuren lösen die Morinsäure ohne sich zu färben. In kohlensauren und kaustischen Alkalien löst sie sich mit schön gelber Farbe; die ammoniakalische Lösung schwärzt sich an der Luft.

Leimlösung wird nicht von der Morinsäure gefällt, thierische Haut wird von ihr gelb gefärbt.

Eisenchloridlösung färbt sie roth. — Aus Silberlösung wird nach Zusatz von Ammoniak durch die Morinsäure metallisches Silber abgeschieden, aus einem Kupfersalze nach Zusatz von Kali beim Kochen Kupferoxydul.

Morinsaurer Baryt. Carminrothes Pulver, das sich beim Verdunsten der mit kohlensaurem Baryt gekochten Morinsäurelösung abscheidet.

Morinsaurer Kalk findet sich im Gelbholze und setzt sich aus der alkoholischen Lösung in schwefelgelben Krystallen ab.

Kaffeegerbsäure ($\text{Ɛ}_{35}\,\text{Ħ}_{38}\,O_{34}$?).

§. 1298. Sie ist in den Kaffeebohnen und im Paraguaythee enthalten. Der weingeistige Auszug dieser Substanzen wird mit Wasser vermischt, um fette Körper abzuscheiden, zum Kochen erhitzt, mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit wird verdunstet. — Gelbliche, brüchige Masse, schwierig in farblosen Warzen krystallisirt zu erhalten; sie ist leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich und schmeckt adstringirend; in der Hitze verkohlt sie unter Verbreitung des Geruchs nach geröstetem Kaffee und liefert bei der Destillation Oxyphensäure.

Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Wärme mit rother Farbe; bei Destillation mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein liefert sie Chinon.

Von Kali wird sie mit gelber Farbe gelöst, ebenso von Ammoniak, aber die ammoniakalische Lösung wird an der Luft grün und geht in Viridinsäure über.

Leimlösung und Brechweinstein werden nicht von ihr gefällt; Eisenoxydsalze färbt sie grün, mit Eisenoxydulsalzen giebt sie nach Zusatz von Ammoniak einen fast schwarzen Niederschlag; Silber wird aus der salpetersauren Lösung in der Wärme von Kaffeegerbsäure reducirt.

Die Kaffeegerbsäure röthet stark Lackmus.

Das Kalisalz ist amorph, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und färbt sich an der Luft.

Das Barytsalz und Kalksalz sind gelb, werden aber an der Luft grün.

Das Bleisalz ist ein weisser amorpher Niederschlag.

§. 1299. Viridinsäure ($C_{14}H_{14}O_{16}$?). Sie bildet sich aus der ammoniakalischen Lösung der Kaffeegerbsäure durch Absorption von Sauerstoff und findet sich in geringer Menge an Kalk gebunden in den Kaffeebohnen. — Die mit Ammoniak versetzte Lösung der Kaffeegerbsäure lässt man 36 Stunden an der Luft stehen, vermischt sie mit überschüssiger Essigsäure und Weingeist, filtrirt wenn sich schwarze Flocken ausscheiden sollten, fällt das Filtrat mit essigsaurem Bleioxyd und zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei filtrirte braune Flüssigkeit lässt beim Verdunsten die Viridinsäure als braune, amorphe Masse. — In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit rother Farbe, Wasser bringt in der Lösung einen blauen Niederschlag hervor. Mit den Alkalien färbt sie sich grün.

Mit Barytwasser giebt die Lösung einen grünblauen Niederschlag.

Mit essigsaurem Bleioxyd einen blauen Niederschlag ($C_{14}H_{12}Pb_2O_{16} + 2$ aq.).

Chinagerbsäure.

§. 1300. In den Chinarinden findet sich diese Säure zum Theil in Verbindung mit den Alkaloiden. Die zerkleinerten Stücke werden bei 60° mit Wasser, dem 1—2 pCt. Schwefelsäure zugesetzt sind, digerirt, der Auszug wird mit überschüssiger Magnesia gekocht, der Niederschlag in Essigsäure gelöst, die filtrirte Lösung mit basisch essigsaurem Bleioxyd ausgefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit verdunstet man im Vacuum. — Die Chinagerbsäure ist eine hellgelbe, hygroscopische Masse, die sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst und adstringirend schmeckt. Bei trockner Destillation riecht sie schwach nach Phenylalkohol.

Die wässrige Lösung der Chinagerbsäure absorbirt stark Sauerstoff, namentlich wenn Alkalien zugegen sind und setzt Chinaroth ab.

Beim Kochen der concentrirten Lösung mit etwas Salzsäure setzen sich rothe, in Alkalien mit grüner Farbe lösliche Flocken ab.

Leimlösung, Proteïnstoffe und Stärke werden von der Chinagerbsäure gefällt; in Brechweinsteinlösung bringt sie einen gelblichen Niederschlag hervor, Eisenoxydsalze werden grün gefärbt.

Die Salze der Chinagerbsäure verändern sich leicht an der Luft.

§. 1301. Chinaroth. Es findet sich in den Chinarinden und entsteht aus der Chinagerbsäure durch Einwirkung des Sauerstoffs. Die mit heissem Wasser ausgezogene Chinarinde wird mit Ammoniak behandelt und mit Salzsäure aus dieser Lösung das Chinaroth zugleich mit Chinovasäure gefällt; Kalkmilch entzieht dem Niederschlage die Chinovasäure und hinterlässt eine unlösliche Verbindung des Chinaroths mit Kalk, die man mit Salzsäure zerlegt, auswäscht, in Weingeist löst und diese Lösung zur Trockne bringt.

Glänzende, fast schwarze Masse, die ein rothes Pulver giebt, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und den Alkalien löst; bei trockner Destillation liefert das Chinaroth Pyrogallussäure, empyreumatische Oele und eine rothe flüchtige Substanz.

Verdünnte Säuren sind ohne Einwirkung auf das Chinaroth; Eisenoxydsalze färben es nicht; von Bleizucker wird es vollständig aus seiner Lösung gefällt.

Catechusäure, Catechin $Ꞓ_{17} Ħ_{18} O_{14} + 6$ aq. (?)

§. 1302. Unter dem Namen Catechu kommt der eingedampfte wässrige Auszug des Holzes von Acacia Catechu, in Ostindien wachsend, und der Blätter und dünnen Zweige von Uncaria Gambir, auf Sumatra und Malacca wachsend, in braunen, quadratischen Stücken in den Handel. — Die hauptsächlichsten Bestandtheile sind Catechusäure und eine braune, Leim fällende Substanz, Catechugerbsäure genannt, die durch Einwirkung der Luft aus der Catechusäure zu entstehen scheint.

Catechu wird mit kaltem Wasser behandelt, welches die Catechugerbsäure auszieht und der Rückstand mit Wasser ausgekocht; es scheidet sich aus der heiss bereiteten Lösung unreine Catechusäure aus, die man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle reinigt.

Die Catechusäure besteht aus weissen, seidenglänzenden Nadeln, die sich erst in etwa 1100 Thl. kaltem, schon in 2—3 Thl. kochendem Wasser, in 5—6 Thl. kaltem, in 2—3 Thl. kochendem Alkohol, in 120 Thl. kaltem und 7—8 Thl. kochendem Aether lösen; bei 100° verlieren sie das Krystallwasser und färben sich dann gelb, zuletzt bräunlich; bei 217° tritt Schmelzung ein und bei der Destillation entwickeln sich Wasser, Kohlensäure, empyreumatische Oele und Oxyphensäure (Brenzcatechin). Beim Kochen der wässrigen Catechulösung bei Luftzutritt nimmt sie Sauerstoff auf und verwandelt sich in eine braune, nicht krystallisirbare Masse.

Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit rother Farbe; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich eine dunkelgelbe, flockige Substanz ab, es entsteht aber kein Zucker. Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure.

Mit den Alkalien giebt sie eine gelbe, sich bald dunkler färbende Lösung; aus kohlensauren Alkalien treibt sie die Kohlensäure nicht aus.

Von Barytwasser und Kalkwasser wird sie nicht gefällt. Eisenchloridlösung wird von ihr grün gefärbt, in Eisenoxydoxydullösung entsteht ein grünschwarzer Niederschlag, aus einer kalischen Kupferlösung scheidet sie Oxydul ab und aus Gold-, Silber- und Platinlösung reducirt sie die Metalle.

Bleizucker erzeugt in der Catechusäurelösung einen weissen Niederschlag.

Sie fällt nicht Leimlösung, Stärkekleister und Brechweinsteinlösung.

Catechugerbsäure hat man die braune, harzige Substanz genannt, welche dem Catechu mit kaltem Wasser entzogen wird und beim Abdampfen der Catechusäurelösung bei Luftzutritt entsteht. Man kann sie jedoch nicht rein von Catechusäure darstellen, denn fällt man den wässrigen Auszug des Catechus mit Schwefelsäure, so fällt zugleich Catechusäure und Aether zieht aus dem Catechu ebenfalls beide Verbindungen. — Die Catechugerbsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, fällt Leimlösung, aber nicht Brechweinsteinlösung und bringt in Eisenoxydsalzen einen grünen Niederschlag hervor.

Rubinsäure. Die Lösung der Catechusäure in kohlensauren Alkalien färbt sich an der Luft roth und Säuren fällen aus derselben rothe Flocken von Rubinsäure, die beim Auswaschen und Trocknen schwarz werden und dann Japonsäure genannt sind.

§. 1303. Kino. Es ist der eingetrocknete Saft mehrerer Pflanzen. Bei uns kommen im Handel zwei Arten vor, Kino malabricum, von Pterocarpus erinaceus und Kino bengalense, von Butea frondosa abstammend; beide stellen schwarz-braunrothe, glänzende Körner dar, die sich zum Theil in Wasser und Alkohol lösen und bei der Destillation Oxyphensäure liefern. Die Kinogerbsäure ist wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit noch nicht rein dargestellt.

Quercitrin, Rutinsäure $C_{18} H_{18} O_{20} + aq.$

§. 1304. In der Rinde von Quercus tinctoria, die unter dem Namen Quercitron aus Nordamerika eingeführt und zum Gelbfärben benutzt wird, ist dieser Stoff enthalten; ausserdem kommt er in den Blättern von Ruta graveolens, in den Blüthenknospen von Capparis spinosa (Kappern) und in den chinesischen Gelbbeeren vor. — Die Rinde wird mit Weingeist ausgezogen, der Auszug mit Leimlösung von Gerbsäure und einem braunen Farbestoff befreit und das Filtrat der Destillation unterworfen, während welcher man von Zeit zu Zeit Wasser hinzufügt; ist der Weingeist entfernt, so verdunstet man im Wasserbade, wobei sich Krystalle des Quercitrins abscheiden, die durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt werden. — Kleine gelbe Krystalle, ohne Geruch und schwach bitter schmeckend, in kaltem Wasser kaum, in 425 Thl. kochendem Wasser, in 4—5 Thl. Alkohol und wenig in Aether löslich; sie schmelzen bei 180° und zersetzen sich bei 240°.

In verdünntem Ammoniak und in Natronlauge ist das Quercitrin leicht löslich, die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Quercitrin.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Quercetin und Zucker zerlegt:

$$\underset{\text{Quercitrin}}{C_{18} H_{18} O_{20}} + 2\, H\, O = \underset{\text{Zucker}}{C_6 H_{12} O_{12}} + \underset{\text{Quercitin.}}{C_{12} H_8 O_{10}}$$

Das Quercitrin liefert bei Destillation mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure Ameisensäure.

Eisenchlorid wird von der Quercitrinlösung grün gefärbt. Bleizucker, essigsaures Kupferoxyd und Zinnchlorür bringen gelbe Niederschläge hervor.

§. 1305. Quercetin $C_{12} H_8 O_{10}$ + aq. Citronengelbes, aus mikroscopischen Nadeln bestehendes Pulver, ohne Geschmack und Geruch, sehr wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und verdünnten Alkalien löslich; Säuren fällen es aus der gelben alkalischen Lösung in Flocken; beim Erhitzen schmilzt es und verbrennt auf dem Platinblech mit russender Flamme.

Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft dunkler.

Eisenchlorid wird von der Quercetinlösung grün gefärbt.

§. 1306. Quercitronzucker $C_6 H_{12} O_{12}$ + 3 aq. Quercitrin wird mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, das von ausgeschiedenem Quercetin erhaltene Filtrat mit kohlensaurem Baryt von der Schwefelsäure befreit, zum Syrup verdunstet und dieser über Schwefelsäure gestellt; nach 5—6 Tagen erstarrt er zu einer krystallinischen Masse. — Der Quercitronzucker ist hellgelb, schmeckt süsser als Traubenzucker, wirkt nicht auf die Polarisationsebene, reducirt aus der kalischen Kupferlösung beim Erwärmen sogleich Kupferoxydul, während aber 1000 Cc. einer Kupferlösung von 5,636 Grm. Traubenzucker reducirt wurden, erfordern 1000 Cc. derselben Kupferlösung 6,17 Grm. des Quercitronzuckers.

Ononin $C_{30} H_{34} O_{26}$. (?)

§. 1307. In der Wurzel von Ononis spinosa kommt diese Substanz zugleich mit einer andern (§. 1310 beschriebenen), Citronensäure u. s. w. vor.

Die Wurzel wird mit Wasser eine Stunde gekocht, der Auszug mit Bleizuckerlösung gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Blei befreit und das Schwefelblei rasch getrocknet, zerrieben und einige Mal mit starkem Weingeist ausgekocht; aus der concentrirten weingeistigen Lösung scheidet sich das Ononin in gelben, warzigen Massen ab, die man mit kaltem Alkohol wäscht und durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle reinigt.

Kleine, farblose Nadeln oder Blättchen ohne Geruch und Geschmack, nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser löslich und daraus beim Erkalten in mikroscopischen, büschelförmig vereinigten Nadeln anschiessend; Aether löst das Ononin fast nicht, siedender Alkohol nach und nach vollständig. Es schmilzt erst bei etwa 235°, bräunt sich aber schon eher. —

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothgelber Farbe, die nach einiger Zeit kirschroth wird; in Berührung mit etwas Braunstein und Schwefelsäure tritt sogleich carminrothe Färbung ein. — Kochende Salpetersäure führt es in Oxalsäure über. — Chlorwasser ist ohne Einwirkung.

In kochender Salzsäure löst sich das Ononin auf, die Lösung trübt sich aber sogleich und setzt kleine mikroscopische Nadeln eines neuen Körpers ab; kocht man längere Zeit, so lässt sich im Filtrate Zucker nachweisen.

Heisse Ammoniaklösung lässt das Ononin unverändert, beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser wird das Ononin in Onospin und Ameisensäure zerlegt.

$$\underset{\text{Ononin}}{C_{30}H_{34}O_{26}} + 2\,HO = \underset{\text{Onospin}}{C_{29}H_{34}O_{24}} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{CH_2O_4}$$

Die weingeistige Lösung des Ononins wird nur von basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt; Eisenchlorid bringt keine Farbenveränderung hervor.

§. 1308. **Onospin** $C_{29}H_{34}O_{24}$. (?) Ononin wird mit Barytwasser längere Zeit gekocht, Kohlensäure durch die Lösung geleitet und der gefällte kohlensaure Baryt mit Wasser ausgekocht; das heisse Filtrat färbt sich beim Erkalten erst milchig und erstarrt darauf zu einem Brei von schuppigen Krystallen, die aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden. Wird die Flüssigkeit, aus welcher mit Kohlensäure der überschüssige Baryt entfernt ist, zum Syrup verdunstet, so bilden sich Krystalle von ameisensaurem Baryt. — Das Onospin krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, tafelförmigen Krystallen, aus Weingeist in strahlig vereinigten Prismen; in Weingeist und siedendem Wasser lösen sie sich leicht, in kaltem Wasser und in Aether kaum; beim Erhitzen im Glasröhrchen sublimirt ein sehr kleiner Theil; der Schmelzpunkt liegt bei 162° und erst über 200° tritt Zersetzung ein.

Gegen concentrirte Schwefelsäure, Braunstein und Schwefelsäure, Salpetersäure und basisch essigsaures Bleioxyd verhält sich das Onospin wie das Ononin; mit Eisenchlorid giebt seine Lösung eine kirschrothe Färbung.

Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure lösen es beim Kochen zunächst auf, dann tritt aber Zersetzung unter Abscheidung von Ononetin und Bildung von Zucker ein:

$$\underset{\text{Onospin}}{C_{29}H_{34}O_{24}} + 2\,HO = \underset{\text{Ononetin}}{C_{23}H_{22}O_{12}} + \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_6H_{14}O_{14}}$$

§. 1309. **Ononetin** $C_{23}H_{22}O_{12}$. (?) Das Onospin löst man in dem zehnfachen Gewicht kochenden Wassers und tropft nun verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis sich eine geringe bleibende Trübung zeigt; hält man die Flüssigkeit in einer dem Sieden nahen Temperatur, so fällt bald alles Ononetin in Form von Oeltropfen, die beim Erkalten erstarren und aus heissem Weingeist umkrystallisirt werden. — Strahlige, büschelförmig vereinigte, lange, spröde Prismen, die sich in Alkohol leicht, in warmem Aether etwas und aus Weingeist krystallisirt in Wasser fast nicht lösen; wenn das Ononetin aber aus einer Lösung in Alkalien, die es am leichtesten auflösen, durch Salzsäure gefällt wird, so ist der Niederschlag zum Theil in heissem Wasser löslich. Es schmilzt bei 120°, ist nicht sublimirbar und stösst beim Erhitzen auf dem Platinblech zum Husten reizende Dämpfe aus.

Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft dunkel grün.—

Beim Erhitzen mit Salpetersäure schmilzt das Ononetin und wird unter Verbreitung eines zu Thränen reizenden Geruchs oxydirt. — Gegen Schwefelsäure und Braunstein und gegen Eisenchlorid verhälte es sich wie das Onospin.

§. 1310. Aus dem zum Syrup verdunsteten Auszuge der Wurzel von Ononis spinosa setzen sich nach einigen Tagen Krystalle von der Zusammensetzung $C_{12} H_{20} O_2$ oder $n(C_{12} H_{20} O_2)$ ab; man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle. — Es sind dann feine, verfilzte Krystallhärchen, geruchlos und geschmacklos, in Wasser nicht, in Aether wenig, in kochendem Weingeist leicht löslich, beim Erhitzen erst schmelzend und in höherer Temperatur einen an Weihrauch erinnernden Geruch verbreitend. — Die alkoholische Lösung reagirt neutral und giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge. Concentrirte Schwefelsäure löst die Krystalle mit gelblicher Farbe, die durch Braunstein nicht verändert wird, kochende Salzsäure und Kalilauge greift sie nicht an. — Wird bei 100° Chlor über dieselben geleitet, so entsteht ein amorphes, nicht in Wasser und Alkohol, aber in Aether lösliches Substitutionsproduct, $C_{12} H_{18} Cl_2 O_2$. —

Phloridzin $C_{21} H_{24} O_{20} + 4$ aq.

§. 1311. Dieses Glucosid kommt in der Wurzelrinde der Aepfelbäume, Kirschbäume und Pflaumenbäume vor. — Die Rinde wird mit Wasser ausgekocht und die beim Erkalten des Auszuges sich absetzenden Krystalle entfärbt man mit Thierkohle. — Weisse, seidenglänzende Nadeln, von bitterm, hinterher süsslichem Geschmack, die kaum in kaltem Wasser, in allen Verhältnissen in kochendem Wasser, leicht in Weingeist und Holzgeist, kaum in Aether löslich sind; die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links. Bei 100° verliert das Phloridzin sein Krystallwasser, schmilzt bei 109°, erstarrt dann aber wieder selbst bei Steigerung der Temperatur, so dass es bei 130° fest ist und erst bei 160° wiederum schmilzt; bei 200° verliert es Wasser und verwandelt sich in Rufin und in höherer Temperatur zersetzt es sich.

Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure zerlegen es in Phloretin und Traubenzucker:

$$\underset{\text{Phloridzin}}{C_{21} H_{24} O_{20}} + 2 H O = \underset{\text{Phloretin}}{C_{15} H_{14} O_{10}} + \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_6 H_{12} O_{12}}$$

Verdünnte Salpetersäure löst es in der Kälte und zerlegt es allmälig in Kohlensäure, Oxalsäure und Nitrophloretin.

In Alkalien löst sich das Phloridzin unzersetzt. Es absorbirt gasförmiges Ammoniak und das Product färbt sich an der Luft erst gelb, dann roth und endlich blau.

Das Phloridzin giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag, ebenso mit der Lösung des Baryts in Holzgeist und liefert beim Verdunsten seiner Lösung in Kalkmilch eine gelbe, krystallinische Masse.

§. 1312. Phloretin $C_{15} H_{14} O_{10}$. Man erhitzt die Lösung des Phloridzins in verdünnten Säuren auf 80°—90°, worauf sich das Phloretin abscheidet. Kleine, weisse Blättchen, von süssem Geschmack, kaum in kaltem Wasser, sehr wenig in kochendem Wasser und in Aether, in allen Verhältnissen in Weingeist, Holzgeist und kochender Essigsäure löslich. Das Phloretin schmilzt bei 180° und zersetzt sich in höherer Temperatur. — Concentrirte Schwefelsäure löst es unverän-

dert, verdünnte Salpetersäure verwandelt es in Nitrophloretin; Chromsäure oxydirt es zu Kohlensäure und Ameisensäure.

Alkalien lösen das Phloretin und die Lösungen absorbiren Sauerstoff; dampft man die Lösung kochend ein, so zerlegt sich das Phloretin in Phloretinsäure und Phloroglucin:

$$\underset{\text{Phloretin}}{C_{15}H_{14}O_{10}} + KHO_2 = \underset{\text{Phloretinsaures Kali}}{C_9H_9KO_6} + \underset{\text{Phloroglucin.}}{C_6H_6O_6}$$

Es absorbirt Ammoniakgas und löst sich in concentrirter Ammoniakflüssigkeit, woraus sich gleich darauf gelbe, glänzende Krystalle der Ammoniakverbindung abscheiden.

Nitrophloretin $C_{15}H_{13}(NO_4)O_{10}$. (?) Phloridzin wird mit Salpetersäure behandelt und die sich abscheidende rothe Substanz nach dem Auswaschen mit Wasser in einem Alkali gelöst und mit einer Säure wieder abgeschieden. — Flohfarbenes, amorphes Pulver, das nicht in Wasser und verdünnten Säuren, dagegen in Weingeist, Holzgeist und in den Alkalien löslich ist, sich bei 150° zersetzt, von concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe gelöst, und von kochender Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt wird.

§. 1313. Phloretinsäure $C_9H_{10}O_6$. Das mit Kalilauge eingedampfte Phloretin löst man auf, behandelt die Masse mit Kohlensäure und zieht aus der wieder eingedampften Lösung mit heissem Weingeist das phloretinsaure Kali; aus der weingeistigen Lösung wird es durch Aether als Oel gefällt und nach Verdunsten des anhängenden Aethers mit Salzsäure die Phloretinsäure abgeschieden.

Aus Wasser krystallisirt die Phloretinsäure in zolllangen Krystallen; sie löst sich in Alkohol und Aether, schmeckt adstringirend und säuerlich, reagirt sauer und liefert neutrale, leicht krystallisirende Salze. — Mit Ammoniak färbt sie sich an der Luft roth, Eisenchlorid färbt sie grün; in Metallsalzen, ausser in Bleizucker und salpetersauren Quecksilbersalzen, bringt sie keine Niederschläge hervor. Das Silbersalz ist $C_9H_9AgO_6$ zusammengesetzt.

Phloroglucin $C_6H_6O_6 + 4\,aq$. Der Salzrückstand, welchem man mit Alkohol das phloretinsaure Kali entzogen hat, wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, zur Trockne gebracht und mit starkem Alkohol ausgekocht; man entfernt den Weingeist durch Destillation und krystallisirt das zurückbleibende Phloroglucin aus Wasser um.

Das Phloroglucin hat grosse Aehnlichkeit mit dem Orcin, lässt sich wie dieses schwer rein erhalten, schmeckt süss und verhält sich ebenso wie dieses gegen Lösungsmittel, Metallsalze, Alkalien, Ammoniak und Eisenchlorid. — Mit Brom bildet es ein krystallisirendes Substitutionsproduct $C_6H_3Br_3O_6$.

§. 1214. Rufin $C_{21}H_{20}O_{16}$. Phloridzin wird einige Zeit auf 235° erhitzt

$$\underset{\text{Phloridzin}}{C_{21}H_{24}O_{20}} = \underset{\text{Rufin.}}{C_{21}H_{20}O_{16}} + 4\,HO$$

Das rothe, harzige Rufin, welches zurückbleibt, löst sich leicht mit gelber Farbe in Alkohol, kaum in Aether und in kochendem Wasser unter Entfärbung; von concentrirter Schwefelsäure und den Alkalien wird es mit rother Farbe, dagegen nicht von den verdünnten Säuren gelöst.

Phloridzein $C_{21}H_{30}N_2O_{26}$. Es bildet sich bei gleichzeitiger Einwirkung des Sauerstoffs und Ammoniaks auf Phloridzin:

$$\underset{\text{Phloridzin}}{C_{21}H_{24}O_{20}} + 2\,NH_3 + 6\,O = \underset{\text{Phloridzein.}}{C_{21}H_{30}N_2O_{26}}$$

Es wird mit Säuren aus dieser Lösung gefällt, wieder in wenig Wasser gelöst und daraus mit Alkohol, dem etwas Essigsäure zugefügt ist, abgeschieden. — Es ist roth, amorph, leicht in kochendem Wasser, kaum in Alkohol und Aether löslich, zersetzt sich in der Hitze und wird von den fixen Alkalien in eine bräunliche Masse verwandelt. —

Mit Ammoniak geht es eine blaue, nicht krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche Verbindung ein; man erhält dieselbe, wenn das Phloridzin zugleich mit etwas kohlensaurem Ammoniak und Kali unter eine Glocke gestellt wird; durch Schwefelwasserstoff und kalische Zinnoxydullösung wird die blaue Lösung entfärbt, an der Luft wird sie dann allmälig wieder blau; Thonerdehydrat entfärbt die Lösung und färbt sich blau; Eisen-, Zink-, Blei- und Silbersalze werden mit blauer Farbe gefällt.

Aesculin (Schillerstoff) $\text{Є}_{21}\,\text{Ħ}_{24}\,O_{26}$.

§. 1315. Es findet sich in der Rinde der Rosskastanie (Aesculus hippocastanum) und vielleicht auch in der Rinde von Daphne mezereum.

Die Rinde der Rosskastanie wird mit Wasser ausgezogen, der Auszug mit essigsaurem Bleioxyd ausgefällt, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und dann zum Syrup verdunstet; die nach einigen Tagen abgeschiedenen Krystalle von Aesculin werden aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. — Farblose, bitter schmeckende Nadeln, wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, nicht in Aether und in 24 Theilen kochenden Weingeist löslich; die wässrige Lösung ist im durchfallenden Lichte farblos, im reflectirten blau; dieses Schillern findet statt, wenn auch nur äusserst geringe Mengen des Aesculin gelöst sind, verschwindet auf Zusatz von Säuren, wird dagegen von Alkalien verstärkt. — Das Aesculin schmilzt bei 160° unter Wasserverlust zu einer durchscheinenden Masse, zersetzt sich in höherer Temperatur und liefert bei trockner Destillation geringe Mengen von Aesculetin.

Verdünnte Säuren und Emulsin zerlegen es in Zucker und Aesculetin:

$$\underset{\text{Aesculin}}{\text{Є}_{21}\,\text{Ħ}_{24}\,O_{26}} + 6\,\text{Ħ}\,O = \underset{\text{Aesculetin}}{\text{Є}_{9}\,\text{Ħ}_{6}\,O_{8}} + \underset{\text{Zucker.}}{2\,\text{Є}_{6}\,\text{Ħ}_{12}\,O_{12}}$$

Chlor röthet die Lösung und zersetzt dieselbe.

Beim Kochen mit kalischer Kupferlösung wird Kupferoxydul gefällt.

Die Aesculinlösung giebt nur mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag.

§. 1316. Aesculetin $\text{Є}_{9}\,\text{Ħ}_{6}\,O_{8}$. Aesculin wird einige Zeit mit Salzsäure gekocht; die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle von Aesculetin wäscht man mit Wasser, löst sie in heissem Alkohol, fällt mit essigsaurem Bleioxyd die Bleiverbindung, welche dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. — Farblose Blättchen und Nadeln, bitter und scharf schmeckend, in Wasser und Alkohol in der Kälte wenig, in der Siedhitze leichter löslich, in Aether fast unlöslich; die Lösung schillert, wie die des Aesculins, aber in schwächerem Grade. — Das Aesculetin verliert bei 100° Wasser und wird gelb, schmilzt erst über 270° und zersetzt sich bei der Destillation.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es zersetzt, von Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt, von concentrirter Salzsäure unverändert gelöst.

Kaustische und kohlensaure Alkalien lösen es mit gelber Farbe, Säuren scheiden es aus der Lösung wieder ab, von kochendem Ammoniak wird es mit gelber Farbe aufgenommen und beim Erkalten setzen sich gelbe Blättchen ab, die an der Luft Ammoniak verlieren.

Eisenoxydsalze färben die Lösung grün, Säuren zerstören die Farbe; Eisenoxydulsalze sind ohne Einwirkung. Silber wird durch das Aesculetin in der Wärme metallisch aus seiner Lösung abgeschieden; aus einer kalischen Kupferoxydlösung wird Kupferoxydul beim Kochen gefällt. Bleizucker bringt einen gelben gelatinösen Niederschlag hervor ($C_9 H_4 Pb_2 O_8$), der sich in Wasser etwas löst und daraus wieder in krystallinischen Flocken abscheidet.

Arbutin $C_{18} H_{24} O_{20}$. (?)

§. 1317. Dieser Stoff findet sich in den Blättern der Bärentraube (Arctostaphylos uva ursi) und wird daraus wie das Aesculetin aus der Rinde der Rosskastanie dargestellt. — Das Arbutin besteht aus farblosen, büschelförmig vereinigten Nadeln, die bitter schmecken und sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen; in der Wärme schmilzt es und verliert Krystallwasser.

Lässt man die Lösung mit Emulsin versetzt an einem warmen Orte stehen, so färbt es sich röthlich und zerfällt in Arctuvin und Zucker:

$$\underset{\text{Arbutin}}{C_{18} H_{24} O_{20}} = \underset{\text{Arctuvin}}{C_{12} H_{12} O_8} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6 H_{12} O_{12}}$$

Die Lösung des Arbutins färbt Eisensalze nicht und giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag.

§. 1318. Arctuvin $C_{12}H_{12}O_8$. Die mit Emulsin zersetzte und zur Trockne verdunstete Lösung des Arbutins wird mit Aether behandelt und der ätherische Auszug verdunstet; die abgeschiedenen Krystalle des Arctuvins reinigt man durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle.

Lange, bitter schmeckende Prismen, die bei vorsichtigem Erhitzen schmelzen und sublimirt werden können und sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen.

Mit Ammoniak befeuchtet färben sie sich an der Luft.

Eisenchlorid bringt in der Arctuvinlösung eine blaue Färbung hervor, die in grün und gelbbraun übergeht.

Mit Ammoniak versetztes basisch essigsaures Bleioxyd erzeugt einen weissen, bald sich bräunenden Niederschlag.

Phillyrin $C_{27} H_{34} O_{22}$ + 3 aq.

§. 1319. In der Rinde von Phillyrea latifolia kommt dieser Stoff vor und man scheidet ihn aus derselben ab durch Auskochen mit Wasser,

Fällen des Decocts mit Bleioxyd und Verdunsten des Filtrates. Es bildet geschmacklose Krystalle, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol, nicht in Aether lösen; das Krystallwasser entweicht bei 100°. Die Alkalien wirken nicht auf das Phillyrin ein, verdünnte Säuren und Fermente zerlegen es in Phillygenin und Zucker:

$$\underset{\text{Phillyrin}}{C_{27}H_{34}O_{22}} + 2HO = \underset{\text{Phillygenin}}{C_{21}H_{24}O_{12}} + \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_{12}}$$

Verdünnte Salpetersäure verwandelt das Phillyrin in gelbe, seidenartige Krystalle; bei Anwendung concentrirterer Säure entsteht ein anderes, in Körnern sich abscheidendes Product und beim Kochen mit concentrirter Säure wird Oxalsäure und eine in gelben Blättchen krystallisirende Substanz erhalten. Chlor und Brom bilden mit dem Phillyrin Substitutionsproducte, die sich gegen Säuren und Fermente analog dem Phillyrin verhalten.

Metallsalze fällen die Phillyrinlösung nicht.

§. 1320. **Phillygenin** $C_{21}H_{24}O_{12}$. Weisse, perlglänzende Krystalle, nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Phillygenin roth, verdünnte Säuren wirken nicht merklich ein.

Saponin, Senegin.

§. 1321 Dieser Stoff findet sich in der Seifenwurzel (Saponaria officinalis und Gypsophylla Struthium), in der Wurzel von Polygala senega und in vielen anderen Pflanzen. — Seifenwurzel wird mit Alkohol ausgekocht und das beim Erkalten sich abscheidende Saponin mit Aether entfärbt. — Es ist eine amorphe, weisse, anfangs süss, später scharf schmeckende Substanz, die sich in Wasser in allen Verhältnissen löst und damit eine schäumende Lösung liefert; von schwachem Weingeist wird es leicht, von absolutem kaum, von Aether nicht gelöst; bei trockner Destillation zersetzt es sich.

Von concentrirter Salpetersäure wird es in ein gelbes Harz, in Schleimsäure und Oxalsäure verwandelt.

Verdünnte Säuren trüben beim Kochen die Lösung des Saponins, die sich ausscheidende Substanz ist Sapogenin genannt und ist vielleicht identisch mit Chinovasäure, zugleich entsteht ein fade schmeckendes Kohlenhydrat.

Essigsaures Bleioxyd bringt in der Saponinlösung einen gelatinösen Niederschlag hervor.

Caincasäure $C_{16}H_{26}O_{14}$. (?)

§. 1322. In der Caincawurzel (Chiococca anguifuga) und in der Wurzel von Chiococca racemosa ist diese Säure aufgefunden. — Der

weingeistige Auszug der Wurzel wird mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd und das Filtrat mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt; den letzten Niederschlag zerlegt man mit Schwefelwasserstoff, concentrirt das Filtrat und krystallisirt die abgeschiedene Caincasäure aus heissem verdünnten Weingeist um. — Farblose, seidenglänzende, geruchlose Nadeln, in 600 Theilen Wasser, ebensowenig in Aether, aber leicht in Weingeist löslich; an der Luft verändert sich die Säure nicht, bei 100° verliert sie Krystallwasser und beim Erhitzen im Röhrchen erweicht sie, verkohlt und liefert ein weisses Sublimat.

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Caincasäure verkohlt. Verdünnte Säuren zerlegen sie in Chinovasäure und wahrscheinlich Zucker. Salpetersäure rührt sie unter Stickoxydentwickelung in eine gelbe, bittere Substanz (und Oxalsäure?) über.

Concentrirte Alkalien veranlassen die Bildung von Chinovasäure.

Die caincasauren Alkalien und alkalischen Erden sind zerfliesslich, löslich in Alkohol und nicht krystallisirbar.

Bleizucker bringt in der weingeistigen Lösung der Säure einen geringen weissen Niederschlag hervor, der $C_{16} H_{24} Pb_2 O_{14} + 2$ aq. zusammengesetzt ist.

§. 1323. Chinovasäure ($C_{19} H_{30} O_{10}$). Sie findet sich in der ächten Chinarinde, in der China nova und ist ein Zersetzungsproduct der Caincasäure (vielleicht auch des Saponins). — Man kocht China nova mit Kalkmilch aus, fällt den Auszug mit Salzsäure, löst den Niederschlag in Weingeist und fällt ihn daraus mit Wasser, was man so oft wiederholt, bis die Chinovasäure farblos ist. — Amorphe, dem Gummi ähnliche Stücke von bitterm Geschmack, die nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind und bei der Destillation ein nach Steinöl riechendes Oel und Spuren von Krystallen geben.

Sie löst sich leicht in den Alkalien und beim Kochen mit Kalkmilch und Magnesia; diese Lösungen fällen die meisten Metallsalze.

Das Kalisalz ist amorph, das Kalksalz besteht aus Flocken, deren concentrirte wässrige Lösung beim Erhitzen wie Kleister erstarrt, beim Erkalten wieder dünnflüssig wird; das Magnesiasalz ist amorph. Die weingeistige Lösung der Säure giebt mit essigsaurem Kupferoxyd einen hellblauen, mit Bleizucker einen weissen und mit Silberlösung ebenfalls einen weissen Niederschlag.

Convolvulin (Rhodeoretin) $C_{31} H_{50} O_{32}$.

§. 1324. Im Handel kommen unter dem Namen Jalappawurzel die Rhizome zweier mexicanischer Convolvulaceen, Convolvulus Schiedeanus und Convolvulus orizabensis vor; beide enthalten homologe Glucoside, denen die purgirenden Eigenschaften der Wurzel zukommen. — Die mit Wasser erschöpfte Wurzel von Convolvulus Schiedeanus wird mit Weingeist ausgezogen, die weingeistige Lösung mit Thierkohle entfärbt und durch Verdunsten derselben das rohe Harz erhalten; man behandelt es mit Aether, löst den Rückstand in wenig absolutem Alkohol und fällt es aus dieser Lösung wieder mit Aether; durch mehrmalige Wiederholung der Operation erhält man das Convolvulin rein. — Bei 100° getrocknet ist es vollkommen weiss, gleicht dem arabischen Gummi und

ist ohne Geruch und Geschmack; es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether, noch feucht schmilzt es schon unter 100° und lässt sich in Fäden ziehen; vollkommen trocken erweicht es bei 141°, schmilzt bei 150° zu einer gelblichen Flüssigkeit und zersetzt sich über 155°; auf dem Platinblech erhitzt verbrennt es mit leuchtender Flamme.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe, auf Zusatz von Wasser wird Convolvulinol ölförmig abgeschieden und Zucker bleibt in Lösung:

$$\underset{\text{Convolvulin}}{C_{31} H_{50} O_{32}} + 10\, H\, O = \underset{\text{Convolvulinol}}{C_{13} H_{24} O_6} + \underset{\text{Zucker.}}{3(C_6 H_{12} O_{12})}$$

Salpetersäure oxydirt das Convolvulin, wobei Oxalsäure und Ipomsäure auftreten.

Essigsäure löst es leicht.

Die Alkalien lösen das Convolvulin und verwandeln es in Convolvulinsäure, indem 3 Aeq. Wasser aufgenommen werden sollen.

§. 1325. Convolvulinsäure (Rhodeoretinsäure) $C_{31} H_{53} O_{35}$.(?) Convolvulin wird mit Barytwasser gekocht, der Baryt mit Schwefelsäure entfernt und die Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet. — Die Convolvulinsäure ist eine weisse, hygroscopische, dem Convolvulin gleichende Masse, löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, erweicht etwas über 100°, schmilzt zwischen 100°—120° und zersetzt sich über 120°. — Gegen concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure verhält sie sich wie das Convolvulin; beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie in Convolvulinol und Zucker zerlegt.

Die Convolvulinsäure scheint dreibasisch zu sein; sie zersetzt die kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden; ihre mit Ammoniak neutralisirte Lösung wird von keinem Metallsalz ausser von basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt.

Convolvulinsaures Kali $C_{31} H_{52} K O_{35}$. (?) Die mit Kali übersättigte Säure wird zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol gewaschen; es ist amorph, leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich.

Convolvulinsaurer Baryt $C_{31} H_{52} Ba O_{35}$. (?) Barytwasser wird mit überschüssigem Convolvulin gekocht, das Filtrat mit etwas Barytwasser alkalisch gemacht und mit Kohlensäure ausgefällt; beim Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit im Wasserbade bleibt das Barytsalz als amorphe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse.

Ein anderes Barytsalz $[3 (C_{31} H_{51} Ba_2 O_{35}) + C_{31} H_{52} Ba O_{35}$?] entsteht beim Kochen des Convolvulins mit überschüssigem Baryt; es bleibt nach Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Verdampfen des Filtrats im Wasserbade als eine dem vorigen Salze ähnliche Masse zurück.

Convolvulinsaurer Kalk entsteht beim Kochen des Convolvulins mit Kalkmilch; es ist eine gelbliche amorphe Masse.

§. 1326. Convolvulinol $C_{13} H_{24} O_6 + aq.$(?) Durch die weingeistige Lösung des Convolvulins oder der Convolvulinsäure wird Salzsäuregas geleitet und einige Tage stehen gelassen; es scheidet sich das Convolvulinol in krystallinisch erstarrenden Oeltropfen aus.

Aus Alkohol und Aether schiesst es in undeutlichen Krystallen an,

die bei 38°,5—39° schmelzen, bei 36° wieder erstarren, schwach sauer reagiren und mit Basen unter Aufnahme von 1 Aeq. Wasser Salze bilden, wodurch das Convolvulinol in Convolvulinolsäure übergeführt wird.

§. 1327. Convolvulinolsäure $C_{13} H_{24} O_6$. Aus der verdünnten wässrigen Lösung scheidet sie sich bei langsamem Erkalten in farblosen, mikroscopischen Nadeln ab, die in Wasser wenig, sehr leicht in Alkohol, weniger in Aether löslich sind; aus Weingeist und Aether kann sie nicht krystallisirt erhalten werden; sie schmeckt scharf. Bei 42°—42°,5 schmilzt die Convolvulinolsäure und erstarrt wieder bei 36°, auf dem Platinblech scheint sie unter Verbreitung scharfer Dämpfe unzersetzt zu verdampfen. — Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit rother Farbe; von Salpetersäure wird sie zu Oxalsäure und Ipomsäure oxydirt.

Die Convolvulinolsäure reagirt sauer und zersetzt die kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden.

Die Salze der Alkalien sind leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Convolvulinolsaurer Baryt $C_{13} H_{23} Ba\, O_6 + aq$. Convolvulinol wird mit Barytwasser einige Minuten gekocht; beim Erkalten krystallisirt das Barytsalz in feinen, sternförmig vereinigten, farblosen Nadeln, die beim Erhitzen schmelzen und sich in höherer Temperatur unter Verbreitung stechender Dämpfe zersetzen.

Convolvulinolsaures Kupferoxyd $C_{13} H_{23} Cu\, O_6 + aq$. Das neutrale Ammoniaksalz wird mit essigsaurem Kupferoxyd, dem etwas Essigsäure zugesetzt ist, ausgefällt. Blaugrünes, amorphes Pulver, zu einer klaren Flüssigkeit schmelzend.

Convolvulinolsaures Bleioxyd $C_{13} H_{23} Pb\, O_6$. Das Ammoniaksalz wird mit Bleizucker gefällt; weisser voluminöser Niederschlag.

Convolvulinolsaures Silberoxyd ist ein weisser, flockiger, leicht zersetzbarer Niederschlag.

Jalappin $C_{34} H_{56} O_{32}$.

§. 1328. Das rohe Harz wird aus der Wurzel von Convolvulus orizabensis auf gleiche Weise erhalten, wie das rohe Convolvulin aus der Wurzel von Convolvulus Schiedeanus; von letzterem unterscheidet es sich dadurch, dass es sich völlig in Alkohol und Aether löst. Zur Reinigung wird das Harz in Weingeist gelöst, mit Wasser bis zu eintretender Trübung vermischt und mit Thierkohle gekocht, das Filtrat dann mit Bleizucker und etwas Ammoniak versetzt, die Flüssigkeit vom überschüssigen Blei mittelst Schwefelwasserstoff befreit, der Weingeist durch Destillation entfernt, das abgeschiedene Harz nach dem Auswaschen mit Wasser in Aether gelöst, und die ätherische Lösung endlich verdunstet.

Das Jalappin ist gelblich, in dünnen Schichten durchsichtig, unkrystallisirbar, ohne Geruch und Geschmack, bei 100° noch spröde und schmilzt über 150° zu einer gelben Flüssigkeit von Syrupsconsistenz. In Wasser ist es wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht und ferner in Holzgeist, Benzin, Terpentinöl und Essigsäure löslich.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich langsam mit rother Farbe, wobei Zerlegung in Zucker und Jalappinol eintritt; ebenso wird

es von verdünnter Salzsäure und Salpetersäure gelöst und namentlich rasch in der Wärme auf gleiche Weise zersetzt; auch schmelzende Alkalien bewirken diese Spaltung:

$$\underset{\text{Jalappin}}{C_{34}H_{56}O_{32}} + 10\,HO = \underset{\text{Jalappinol}}{C_{16}H_{30}O_6} + 3\,\underset{\text{Zucker.}}{(C_6H_{12}O_{12})}$$

Von Alkalien und alkalischen Erden wird es in der Kälte langsam, beim Kochen rasch gelöst und in Jalappinsäure übergeführt.

§. 1329. Jalappinsäure $C_{34}H_{59}O_{35}$ (?). Die Darstellung aus dem Jalappin ist wie die der Convolvulinsäure aus dem Convolvulin (§. 1325). Sie ist unkrystallisirbar, schwach gelblich gefärbt, durchscheinend, glänzend, spröde, sehr hygroscopisch, erweicht erst über 100° und schmilzt bei etwa 120° zu einer syrupdicken Flüssigkeit, die über den Schmelzpunct erhitzt rasch zersetzt wird; sie ist geruchlos, schmeckt kratzend, hinterher süsslich. Die Jalappinsäure ist in Alkohol, Aether und leicht in Wasser löslich; ihre Lösung wird nur von basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt; sie reagirt sauer und zersetzt die kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden. Von Säuren wird siein Jalappinol und Zucker zerlegt. Die Jalappinsäure ist dreibasisch.

Jalappinsaurer Baryt $C_{34}H_{58}BaO_{35}$. (?) Zur Lösung der Jalappinsäure wird Barytwasser bis zur alkalischen Reaction gefügt, dann Kohlensäure durch die kalte Lösung geleitet, erwärmt, filtrirt und abgedampft. — Amorphe, schwach gefärbte Masse von kratzendem, hinterher süsslichem Geschmack, bei 100° spröde, in höherer Temperatur schmelzend und unter Aufschäumen zersetzt werdend. — Eine andere Barytverbindung mit gleichen Eigenschaften, aber von anderer Zusammensetzung ist: $C_{34}H_{56}Ba_3O_{35}$ (?). Jalappin wird mit 2 Theilen Barythydrat und 4 Theilen Wasser mehrere Stunden gekocht, oder Barythydrat mit eben so viel Jalappin zusammengerieben und im Luftbade bis zum Schmelzen erhitzt und in beiden Fällen die Lösung mit Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und verdunstet.

Jalappinsaures Bleioxyd. Jalappinsäure löst Bleioxydhydrat beim Kochen und die Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen eine amorphe Masse; erhitzt man länger mit Bleioxydhydrat, so wird alle Jalappinsäure aus der Lösung gefällt und es bildet sich ein etwas schleimiges, unlösliches Bleisalz.

§. 1330. Jalappinol $C_{16}H_{30}O_6$ + aq. (?) Die ziemlich concentrirte, wässrige Lösung der Jalappinsäure wird mit $\frac{1}{2}$ Vol. rauchender Salzsäure vermischt, 6—8 Tage stehen gelassen und der ausgeschiedene Krystallbrei von Jalappinol mit kaltem Wasser gewaschen und mit heissem Wasser umgeschmolzen. — Das Jalappinol in heissem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gelöst scheidet sich beim Erkalten in blumenkohlartigen, geruchlosen und kratzend schmeckenden weissen Krystallen aus, die hart und spröde sind, bei 62°—62°,5 schmelzen, bei 59°,5 erstarren, sich nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen; die weingeistige Lösung reagirt schwach sauer. Mit kaustischen Alkalien oder Baryt behandelt verwandelt sich das Jalappinol in Jalappinolsäure.

§. 1331. Jalappinolsäure $C_{16}H_{30}O_6$. Natronhydrat wird mit etwa $\frac{1}{6}$ Wasser geschmolzen und in kleinen Portionen Jalappin eingetragen, man fährt mit dem Erhitzen fort, bis kein Wasserstoff mehr entwickelt wird, löst in

Wasser und sättigt den grössten Theil des Alkalis mit einer Säure; nach einigen Stunden krystallisirt jalappinolsaures Kali heraus, aus welchem mit heissem Wasser unter Zusatz von Säuren die Jalappinolsäure abgeschieden wird, die man in Alkohol löst, mit Kohle behandelt und die Lösung dann mit warmem Wasser vermischt, worauf sich auf der Oberfläche weisse, krystallinische Jalappinolsäure ablagert. — Jalappinol wird mit Alkalien behandelt und mit Säuren die Jalappinolsäure aus der Lösung abgeschieden. — Die Jalappinolsäure ist weiss, hart, spröde, krystallisirt aus Weingeist und Aether, schmilzt bei 64°—64°,5, erstarrt wieder bei 61°,5 — 62°, ist leichter als Wasser, besitzt keinen Geruch und kratzenden Geschmack; sie reagirt sauer.

Jalappinolsaures Ammoniak $C_{16} H_{29} Ba O_6$, $C_{16} H_{30} O_6$. Die Lösung der Säure in Ammoniak verliert beim Verdunsten fortwährend Ammoniak und erstarrt, wenn sie ziemlich concentrirt ist, beim Erkalten zu blumenkohlartigen Krystallgruppen, die unter dem Mikroscop lange concentrisch vereinigte Nadeln erkennen lassen.

Jalappinolsaures Kali. Jalappinol wird in siedender Kalilauge gelöst. Feine, blendend weisse, seidenglänzende Nadeln, in Wasser und Weingeist löslich, beim Erhitzen schmelzend; die wässrige Lösung opalisirt.

Jalappinolsaurer Baryt $C_{16} H_{29} Ba O_6$. Barytwasser wird mit Jalappinol oder Jalappinolsäure gekocht; aus dem heissen Filtrat setzt sich das Barytsalz in feinen weissen Nadeln ab, die sich schwer in kochendem, kaum in kaltem Wasser, am leichtesten in einer heissen Mischung von Weingeist und Wasser lösen und beim Erhitzen schmelzen. — Dasselbe Salz wird durch Fällung des Ammoniaksalzes mit Chlorbarium erhalten.

Jalappinolsaures Kupferoxyd $2 (C_{16} H_{29} Cu O_6) + Cu H O_2$. Dunkel blaugrüner, amorpher Niederschlag, den essigsaures Kupferoxyd in einer schwach alkalisch reagirenden Lösung des jalappinolsauren Ammoniaks hervorbringt; er ist nicht in Wasser, kaum in Weingeist löslich und schmilzt beim Erhitzen.

Jalappinolsaures Bleioxyd $C_{16} H_{29} Pb O_6$. Weisser, amorpher Niederschlag, auf Zusatz von Bleizucker zur Lösung des Ammoniaksalzes entstehend.

§. 1332. Bei Darstellung des Jalappinols durch Kochen des Jalappins und der Jalappinsäure mit Mineralsäuren erhält man noch einen anderen Körper, der sich als ein intermediäres Product der Einwirkung von Mineralsäuren auf Jalappinsäure ansehen lässt:

$$C_{28} H_{50} O_{26} = C_{16} H_{29} O_5 + 2 (C_6 H_{10} O_{10}) + H O$$

Intermediäres Product — Jalappinsäure — Zucker.

Das so dargestellte Jalappinol hinterlässt nach dem Verdunsten seiner weingeistigen Lösung eine gelbliche Substanz, die sich nach einigen Tagen in Oeltropfen und eine krystallinische Masse theilt; kocht man das rohe Jalappinol mit Barytwasser und dampft die vom abgeschiedenen jalappinolsaurem Baryt filtrirte Flüssigkeit ein, so erhält man weisse, seidenglänzende Nadeln eines Barytsalzes von der Zusammensetzung $C_{28} H_{49} Ba O_{26}$, die beim Zersetzen ihrer Lösung mit Essigsäure lange, dünne, concentrisch vereinigte Nadeln der Säure $C_{28} H_{50} O_{26}$ liefern; letztere ist geruchlos, schmeckt kratzend, schmilzt unter Wasser bei 80° zu einem Oele, löst sich leicht in Weingeist und Aether, wenig in kaltem, mehr in kochendem Wasser. Beim Kochen mit Säuren und beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie in Jalappinol und Zucker zerlegt.

§. 1333. Ipomsäure $C_{10} H_{18} O_8$. Diese mit der Sebacylsäure (§. 624) isomerische, vielleicht identische Säure entsteht beim Kochen des Convolvulins oder Jalappins und der daraus sich ableitenden Ver-

bindungen mit Salpetersäure. Sie gleicht in allen Eigenschaften mit Ausnahme der Schmelzbarkeit — sie schmilzt bei 104°, während die Sebacylsäure erst bei 127° schmilzt — vollkommen der letzteren.

Flechtenstoffe.

§. 1334. Viele in den Flechten vorkommende Verbindungen liefern bei ihrer Zersetzung eigenthümliche in der Färberei angewandte Substanzen, so Parmelia parietina und die Usneaarten gewisse gelbe Farben, viele Rocellaarten, Variolariaarten, Lecanora tartarea, u. s. w. rothe, violette und blaue Farben. — In den Flechten kommen in der Regel farblose Säuren vor, die unter gewissen Bedingungen einen farblosen Stoff, das Orcin liefern, der an der Luft und mit Ammoniak in Berührung sich in einen rothen Farbestoff, das Orcein verwandelt.

Orcin $Є_7 Ħ_8 O_4 + 2$ aq.

§. 1335. Es scheint in einigen der oben genannten Flechten fertig gebildet enthalten zu sein und entsteht aus der Lecanorsäure, Erythrinsäure und Evernsäure bei Einwirkung der Hitze und der Alkalien. Trockne Variolaria dealbata wird mit kochendem Weingeist ausgezogen, der Auszug abgedampft und mit Wasser behandelt; aus der zur Syrupsconsistenz verdampften wässrigen Lösung setzt sich nach einigen Tagen Orcin ab, welches aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. — Eine Rocella- oder Lecanoraart wird mit Kalkmilch macerirt, die colirte Flüssigkeit einige Stunden gekocht und mit Kohlensäure der Kalk entfernt; man dämpft das Filtrat im Wasserbade zur Trockne, zieht den Rückstand mit kochendem Weingeist aus, lässt das Orcin aus der weingeistigen Lösung krystallisiren und reinigt es endlich durch Pressen zwischen Papier, Lösen in Aether und Verdunsten der Lösung im Vacuum.

Das reine Orcin krystallisirt in farblosen, süss schmeckenden, monoclinischen Prismen, die in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind, im Vacuum über Schwefelsäure und im Wasserbade das Krystallwasser verlieren und aus wasserfreiem Aether sich in wasserfreiem Zustande abscheiden; es schmilzt bei 100° im Krystallwasser, siedet bei raschem Erhitzen zwischen 280° — 290° unzersetzt und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in Nadeln; die Dampfdichte ist 5,7 gefunden.

In feuchter ammoniakhaltiger Luft färbt sich das Orcin roth und geht in Orcein über:

$$\underset{\text{Orcin.}}{Є_7 Ħ_8 O_4} + NĦ_3 + 6O = \underset{\text{Orcein.}}{Є_7 Ħ_7 NO_6} + 4ĦO.$$

Salpetersäure löst das Orcin und beim Erwärmen entsteht erst eine harzartige Substanz, zuletzt Oxalsäure.

Beim Erhitzen mit chromsaurem Kali, besonders auf Zusatz von Schwefelsäure entsteht eine braune Materie. Chlorkalk färbt das Orcin purpurroth, welche Farbe bald in gelb übergeht.

Goldchlorid wird vom Orcin reducirt, salpetersaures Silberoxyd aber erst nach Zusatz von Ammoniak; mit Eisenchlorid giebt es einen tiefrothen Niederschlag, dem Ammoniak das Orcin entzieht.

Die kalische Lösung des Orcins zieht Sauerstoff aus der Luft an und färbt sich roth oder braun. Ammoniakgas wird reichlich absorbirt, entweicht aber wieder an der Luft.

Im Chlorgasstrome schmilzt das Orcin, entwickelt Salzsäure und erstarrt zu einer Krystallmasse von Chlorocin.

Brom wirkt ähnlich und bildet Tribromorcin.

Mit Jod lässt sich das Orcin unverändert zusammenschmelzen.

Orcin-Bleioxyd $C_7 H_6 Pb_2 O_4$, 2PbO. Weisser beim Auswaschen sich röthender Niederschlag, den basisch essigsaures Bleioxyd in einer wässrigen, oder salpetersaures Bleioxyd in einer mit Ammoniak versetzten Orcinlösung hervorbringt.

§. 1336. Chlororcin. Das durch Einwirkung des Chlors auf Orcin entstehende Product wird aus heissem Wasser oder Weingeist umkrystallisirt; es bildet bei etwa 59° schmelzende weisse Nadeln, die zum Theil unzersetzt verflüchtigt werden können, sich beim Kochen mit Alkalien nicht zersetzen und deren Lösung erst beim Kochen mit salzsaurem Silberoxyd Chlorsilber abscheidet.

Tribromorcin $C_7 H_5 Br_3 O_4$. Orcin wird mit Brom zusammengebracht, die gebildete Krystallmasse in kochendem Weingeist gelöst und Wasser zugefügt; beim Erkalten scheiden sich erst unreine Krystalle und aus der davon abgegossenen Flüssigkeit dann seidenglänzende Nadeln. — Das Bromorcin ist geruchlos und geschmacklos, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, schmilzt in heissem Wasser, zersetzt sich beim Erhitzen in Bromwasserstoffsäure, ein krystallinisch erstarrendes Oel und Kohle und giebt mit Kali eine braune Lösung, die durch Säuren entfärbt wird.

§. 1337. Orcein $C_7 H_7 NO_6$. Es ist das Product der gleichzeitigen Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff auf Orcin. — Gepulvertes Orcin bringt man neben etwas concentrirtem Ammoniak unter eine Glocke, löst das Product nach 24 Stunden in Wasser und fällt daraus mit Essigsäure das Orcein.

Das Orcein ist ein braunes, unkrystallinisches Pulver, das wenig in Wasser löslich ist und daraus durch neutrale Salze wieder gefällt wird, sich leicht mit scharlachrother Farbe in Weingeist löst, woraus Wasser es wieder abscheidet, von Aether kaum, von Alkalien leicht mit purpurrother Farbe gelöst wird; auch aus diesen Lösungen scheidet Kochsalz es wieder ab.

Beim Erwärmen liefert das Orcein ammoniakalische Dämpfe und auch beim Kochen mit Kali wird Ammoniak frei.

Die ammoniakalische Lösung des Orceins wird auf Zusatz von Salzsäure und Zink entfärbt, nimmt jedoch an der Luft die rothe Farbe wieder an; Ammoniak bringt in der entfärbten Lösung einen weissen an der Luft roth werdenden Niederschlag hervor.

Schwefelwasserstoff entfärbt das Orcein, und das mit Schwefel-

wasserstoff zersetzte Orceinbleioxyd giebt mit Weingeist eine farblose, auf Zusatz von Ammoniak violett werdende Lösung.

Chlor bildet mit dem in Wasser vertheilten oder in Ammoniak gelösten Orcein eine gelbbraune Substanz (Chlororcein), die in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löslich ist.

Die alkalischen Lösungen des Orceins geben mit Metallsalzen purpurfarbene Niederschläge.

§. 1338. Orseille. Man unterscheidet zwei Arten dieses rothen Farbestoffs, orseille de mer, welche aus Flechten der Gattung Roccella, die an den Küsten der Azoren, canarischen Inseln, Cap der guten Hoffnung, Madeira, Sardinien u. s. w. wachsen, und orseille de terre, welche aus Variolaria orcina, in der Auvergne, Variolaria dealbata, in den Pyrenäen, Lecanora tartarea, in Schweden wachsend u. s. w. bereitet wird. — Die gereinigten und zermahlenen Flechten werden mit Wasser, faulem Urin und etwas Kalk der Gährung überlassen; nach 14 Tagen hat die Masse eine schön violette Farbe angenommen; der Farbestoff besteht grösstentheils aus Orcein.

§. 1339. Lackmus. Ueberlässt man die Flechten der gleichzeitigen Einwirkung der Luft, des Ammoniaks und kohlensauren Kalis, so entsteht erst eine rothe, zuletzt blaue Masse, die mit Kreide oder Gyps zu Würfeln geformt den Lackmus ausmacht. — Der Farbestoff des Lackmus ist ursprünglich roth, geht aber mit den Alkalien blaue Verbindungen ein; von dem Farbestoff der Orseille (Orcein) ist er verschieden, denn letzterer bildet mit den Alkalien keine blaue Verbindungen. Man hat verschiedene Farbestoffe im Lackmus angenommen, Erythrolein, Erythrolitmin, Azolitmin und Spaniolitmin, deren Existenz aber nach den vorhandenen Untersuchungen noch sehr bezweifelt werden muss.

Betaorcin $C_8H_{10}O_4$.

§. 1340. Es entsteht aus der Usninsäure durch Einwirkung der Wärme oder kochender Alkalien. — Usninsäure wird der trocknen Destillation unterworfen, das Destillationsprodukt mit Wasser behandelt, die Lösung zum Syrup verdunstet und das nach einigen Tagen abgeschiedene braune Betaorcin durch Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. — Glänzende Krystalle von süssem Geschmack, in Alkohol, Aether und kochendem Wasser leicht, in kaltem Wasser weniger löslich, bei 109° noch nicht schmelzend, unzersetzt sublimirbar und mit leuchtender Flamme verbrennend. — An ammoniakhaltiger Luft färben sie sich noch schneller roth als das Orcin.

Mit kaustischem oder kohlensaurem Kali in Berührung entsteht eine purpurfarbene Substanz.

Chlorkalk färbt es blutroth.

Mit basisch essigsaurem Bleioxyd giebt die Lösung des Betaorcins einen sich bald roth färbenden Niederschlag.

Eisensalze, Kupfersalze, Bleizucker und mit Ammoniak versetzte Silberlösung werden nicht dadurch gefällt.

Chrysophansäure $C_{10}H_8O_6$. (?)

§. 1341. Sie findet sich in der Parmelia parietina und in der Rhabarber. — Die getrocknete Flechte wird in der Kälte mit weingeistigem

Kali oder Ammoniak behandelt, der Auszug mit Essigsäure gefällt, wieder in weingeistigem Kali gelöst und mit Essigsäure gefällt und zuletzt aus kochendem, absolutem Alkohol umkrystallisirt. — Rhabarber wird in einem Deplacirungsapparat mit Weingeist ausgezogen, der Auszug verdunstet, in wenig Alkohol gelöst und aus der Lösung mit Aether ein harziges Product gefällt; die beim Verdunsten anschiessende Chrysophansäure krystallisirt man aus absolutem Alkohol um. — Sternförmig vereinigte, goldgelbe Nadeln, welche sich nicht in Wasser, dagegen in Alkohol und Aether lösen und beim Erhitzen zum Theil unzersetzt sublimiren.

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Chrysophansäure unzersetzt gelöst; concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in eine rothe Substanz.

Alkalien lösen sie mit schön rother Farbe; beim Verdunsten der kalischen Lösung scheiden sich blaue Flocken ab, die in Wasser und Alkohol mit rother Farbe löslich sind.

Mit Baryt und Bleioxyd bildet die Chrysophansäure Verbindungen, welche schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt werden.

Usninsäure $ЄH_{19}\,ꞪH_{16}\,O_{14}$ (?).

§. 1342. Ausser in verschiedenen Usneaarten (U. florida, U. hirta, U. plicata u. s. w.) ist diese Säure in Cladonia rangiferina, Parmelia purpuracea, Ramalina calicaris u. a. gefunden. — Die Flechten werden in der Kälte mit Aether ausgezogen, vom Auszug wird der grösste Theil des Aethers abdestillirt und der Rückstand mit Weingeist vermischt; es krystallisirt die Usninsäure heraus, welche mit Alkohol gewaschen wird. — Man zieht auch die Flechten mit Kalkmilch aus, fällt die Usninsäure mit Salzsäure und krystallisirt sie aus kochendem Weingeist um. — Kleine gelbe Blättchen, welche von Wasser nicht befeuchtet werden, sich in gewöhnlichem Alkohol selbst beim Kochen wenig, in kochendem Aether und Terpentinöl leicht lösen; sie schmelzen bei 200° und geben bei der Destillation Betaorcin, eine empyreumatische Flüssigkeit und hinterlassen Kohle.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Usninsäure mit gelber Farbe; Salpetersäure verwandelt sie beim Kochen in ein gelbes Harz; Salzsäure scheint nicht einzuwirken. — Von Chlor wird sie verharzt.

In den Alkalien löst sie sich leicht; an der Luft färben sich die Lösungen bei überschüssigem Alkali roth und schwarz und man findet unter den Zersetzungsproducten Betaorcin.

Nur die usninsauren Alkalien sind löslich in Wasser.

Usninsaures Ammoniak. Nadeln, beim Einleiten von Ammoniakgas in die Lösung der Säure in absolutem Alkohol sich bildend.

Usninsaures Kali $Є_{19}\,Ɜ_{15}\,KO_{14}$. Grosse farblose Blätter; es ist schwer löslich, die Lösung schäumt wie Seifenwasser und viel Wasser scheidet Usninsäure aus derselben ab.

Usninsaures Natron. Seidenglänzende, sternförmig gruppirte Krystalle.

Usninsaurer Baryt $Є_{19}\,Ɜ_{15}\,BaO_{14}$. Er krystallisirt leicht aus Alkohol.

Usninsaures Kupferoxyd $Є_{19}\,Ɜ_{15}\,CuO_{14}$. Grüner Niederschlag.

Usninsaures Bleioxyd. Weisser Niederschlag.

Usninsaures Silberoxyd. Weisser, bald schwarz werdender Niederschlag. —

Lecanorsäure $C_{16}H_{14}O_{14}$.

§. 1343. Sie kommt in mehreren Flechten der Gattung Lecanora und Variolaria, in Evernia Prunastri, Roccella tinctoria u. s. w. vor.

Man zieht die Flechte mit weingeistigem Ammoniak aus, vermischt mit Wasser und Essigsäure und reinigt die gefällte Säure durch Umkrystallisiren aus wenig absolutem Weingeist. — Die Flechten werden mit Kalkmilch ausgezogen, der Auszug wird mit Salzsäure gefällt und dem ungetrockneten Niederschlag mit warmem Weingeist die Lecanorsäure entzogen. —

Sie bildet sternförmig vereinigte Nadeln, ist kaum in Wasser, wenig in kaltem, leichter in heissem Weingeist und auch in Aether und Essigsäure löslich; bei trockner Destillation liefert sie Orcin und ein empyreumatisches Oel. — Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft purpurroth.

In Kalk- und Barytwasser ist sie in der Kälte leicht löslich, beim Kochen damit entsteht erst orsellinsaures Salz und darauf Orcin:

$$\underset{\text{Lecanorsäure.}}{C_{16}H_{14}O_{14}} + 2HO = \underset{\text{Orsellinsäure.}}{2C_8H_8O_8}$$

$$\underset{\text{Orsellinsäure.}}{C_8H_8O_8} = CO_4 + \underset{\text{Orcin.}}{C_7H_8O_4}$$

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt sie in der Wärme in Orcin; Salpetersäure oxydirt sie beim Kochen zu Oxalsäure.

Chlorkalk färbt die Lecanorsäure erst roth, zuletzt gelb.

Beim Kochen mit Weingeist oder wenn Salzsäuregas durch die heisse weingeistige Lösung geleitet wird, bildet sich Orsellinsäureäther.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung purpurroth; Silberlösung bringt in der ammoniakalischen Lösung einen weissen, bald schwarz werdenden Niederschlag hervor; auch mit basisch essigsaurem Bleioxyd entsteht eine Fällung.

Die Lösungen der lecanorsauren Salze zersetzen sich in orsellinsaure Salze und Orcin.

Lecanorsaurer Baryt $C_{16}H_{13}BaO_{14}$. Aus heisser weingeistiger Lösung krystallisirt er in kleinen Nadeln.

Lecanorsaurer Kalk ist ein gelatinöser Niederschlag.

§. 1344. Orsellinsäure $C_8H_8O_8$. Die mit Kalk oder Baryt gesättigte Lösung der Lecanorsäure wird einige Zeit gekocht, wobei ein orsellinsaures Salz entsteht, das leichter löslich als das lecanorsaure ist, und mit Salzsäure die Orsellinsäure gefällt; man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder heissem Wasser. — Farblose, prismatische Krystalle in Wasser leichter löslich als die Lecanorsäure und auch löslich in Aether. Die wässrige Lösung entwickelt beim Kochen Kohlensäure unter Bildung von Orcin:

$$\underset{\text{Orsellinsäure.}}{C_8H_8O_8} = CO_4 + \underset{\text{Orcin.}}{C_7H_8O_4}.$$

Die ammoniakalische Lösung röthet sich allmälig an der Luft. — Chlorkalk färbt sie vorübergehend rothbraun oder violett.

Die orsellinsauren Alkalien und alkalischen Erden sind löslich in Wasser.

Orsellinsaurer Baryt $C_8H_7BaO_8$. Vierseitige Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol und sich bei 100° zersetzend.

Orsellinsäure-Methyläther $C_9H_{10}O_8$. — Lecanorsäure oder Erythrinsäure werden einige Stunden mit Holzgeist gekocht, die Flüssigkeit wird zur Trockne verdunstet und der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Seidenglänzende Nadeln, die ohne Zersetzung flüchtig sind.

Orsellinsäure-Aethyläther $C_{10}H_{12}O_8$. Er wird wie der vorige Aether erhalten oder auch durch Einleiten von Salzsäuregas in eine weingeistige Lösung der Lecanorsäure. — Blättchen oder Nadeln, kaum in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und ohne Zersetzung in den Alkalien löslich; an der Luft bräunt sich die wässrige und kalische Lösung rasch, die ammoniakalische nimmt eine rothe Färbung an. Der Orsellinsäureäther schmilzt in kochendem Wasser, in trocknem Zustande erst bei 120° und kann unzersetzt sublimirt werden. — Beim Kochen mit Alkalien entstehen Orcin und Kohlensäure. — Concentrirte Schwefelsäure löst ihn unzersetzt; Salpetersäure verwandelt ihn in Oxalsäure.

Seine Lösung wird von Eisenchlorid roth gefärbt, reducirt ammoniakalische Silberlösung und Goldchlorid und giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag ($C_{10}H_{12}O_8$, 8PbO ?).

§. 1345. Parellsäure $C_6H_6O_8$. Sie wird zuweilen gleichzeitig mit der Lecanorsäure bei Darstellung der letzteren erhalten. — Der weingeistige Auszug der Flechten wird einige Zeit gekocht, verdunstet, mit kochendem Wasser dem Rückstande der Orsellinsäure Aethyläther entzogen und die ungelöst bleibende Parellsäure in heissem Weingeist aufgenommen, woraus sie sich in Krystallen abscheidet. — Farblose Nadeln, welche in Alkohol und Aether, aber wenig in Wasser löslich sind, bei 100° Krystallwasser verlieren, in höherer Temperatur schmelzen und bei der Destillation lange Nadeln und ein krystallinisch erstarrendes Oel geben.

Mit Weingeist anhaltend gekocht wird die Parellsäure nicht verändert, beim Kochen der wässrigen Lösung geht sie in eine gelbe, nicht krystallisirbare Substanz über; Salpetersäure oxydirt sie in der Wärme zu Oxalsäure.

In Kali bläht sie sich auf, löst sich langsam und wird durch Säuren wieder gallertartig gefällt; kocht man die kalische Lösung aber, so wird die Parellsäure zersetzt und nach einiger Zeit scheiden sich glänzende Krystalle ab, die später wieder verschwinden.

Die ammoniakalische Lösung hinterlässt beim Kochen unveränderte Parellsäure; wird sie unter Ersetzung des verdampfenden Ammoniaks gekocht, so färbt sie sich braun und beim Verdunsten bleibt ein brauner Firniss.

Die alkoholische Lösung der Parellsäure röthet Lackmus; die Säure zersetzt die kohlensauren Salze.

Parellsaurer Baryt. Sehr kleine Nadeln, die Chlorbarium aus der ammoniakalischen Lösung der Säure fällt; sie lösen sich in der Wärme in Barytwas-

ser und aus der Lösung, aus welchen Säuren keine Parellsäuren mehr abscheiden, setzen sich allmälig kleine Krystalle ab; kocht man die Lösung längere Zeit, so fällt kohlensaurer Baryt.

Die weingeistige Lösung der Parellsäure giebt mit essigsaurem Kupferoxyd und Bleizucker Niederschläge; Silberlösung wird erst nach Zusatz von Ammoniak gelb gefällt, beim Kochen wird Silber reducirt.

Erythrinsäure $C_{20}H_{22}O_{20}$.

§. 1346. Sie erscheint in den meisten zur Orseillefabrication benutzten Flechten vorzukommen. — Roccella Montagnei wird mit Kalkmilch ausgezogen und der Auszug mit Salzsäure gefällt. — Kaltes Ammoniak zieht aus den Flechten ein Gemenge von Erythrinsäure und Roccellsäure und Chlorcalcium fällt aus der Lösung roccellinsauren Kalk; oder man kann auch die ammoniakalische Lösung mit Säuren ausfällen und den Niederschlag mit heissem Wasser behandeln, welches nur Erythrinsäure löst. — Sternförmig vereinigte, farblose Nadeln, die in 240 Thl. kochendem Wasser, leichter in Weingeist und Aether löslich sind und beim Erhitzen im Rohr ein Sublimat von Orcin geben. — Bei anhaltendem Kochen der wässrigen Lösung entsteht Picroerythrin; beim Kochen der Lösung in Holzgeist oder Weingeist entsteht Orsellinsäure-Methyläther oder Orsellinsäure-Aethyläther. Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft roth. In den kaustischen und kohlensauren Alkalien ist die Erythrinsäure löslich. Kocht man sie mit Baryt, so entstehen Picroerythrin und Orsellinsäure, letztere zerlegt sich dann weiter in Kohlensäure und Orcin:

$$\underset{\text{Erythrinsäure.}}{C_{20}H_{22}O_{20}} + 2HO = \underset{\text{Picroerythrin.}}{C_{12}H_{16}O_{14}} + \underset{\text{Orsellinsäure.}}{C_8H_8O_8}$$

Eisenchlorid färbt die Erythrinsäure purpurfarben; basisch essigsaurer Bleioxyd bringt in ihrer alkoholischen Lösung einen Niederschlag hervor. Goldchlorid wird selbst beim Kochen nicht reducirt und Silberlösung bringt erst auf Zusatz von Ammoniak einen weissen Niederschlag hervor, aus dem beim Kochen metallisches Silber abgeschieden wird.

§. 1347. Picroerythrin $C_{12}H_{16}O_{14}$ (?). Die wässrige Lösung der Erythrinsäure, oder die Lösung des Kalk- oder Barytsalzes werden gekocht; man verdunstet, wäscht das ausgeschiedene Picroerythrin mit kaltem Wasser und krystallisirt es aus heissem Wasser um. — Lange, farblose, zu Sternen vereinigte Nadeln, in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig löslich; beim Erhitzen im Röhrchen giebt es ein Sublimat von Orcin.

Das Picroerythrin röthet schwach Lackmus und löst sich schon in der Kälte in Alkalien; die ammoniakalische Lösung röthet sich an der Luft. Beim Kochen mit Barytwasser fällt kohlensaurer Baryt und die Lösung enthält Orcin und Erythromannit:

$$\underset{\text{Picroerythrin.}}{C_{12}H_{16}O_{14}} + 2HO = \underset{\text{Orcin.}}{C_7H_8O_4} + \underset{\text{Erythromannit.}}{C_4H_{10}O_8} + CO_4$$

Die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid purpurroth gefärbt, giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag, reducirt Goldchlorid bei anhaltendem Kochen und ebenfalls eine mit Ammoniak versetzte Silberlösung.

§. 1348. Erythromannit, Phycit $C_4 H_{10} O_8$. Er findet sich in Protococcus vulgaris und entsteht aus dem Pitroerythrin beim Kochen mit überschüssigem Baryt oder Kalk. Man kocht Protococcus vulgaris einige Stunden mit Wasser, fällt den zum Syrup verdunsteten Auszug mit Weingeist und lässt das Filtrat krystallisiren. — Der aus Lecanora Montagnei mit Kalkmilch erhaltene Auszug wird eingekocht, mit Kohlensäure vom Kalk befreit und das Filtrat im Wasserbade zum Syrup verdunstet; man behandelt diesen mit Aether, welcher Orcin und Farbestoffe auszieht und vermischt den Rückstand mit Weingeist, worauf nach einigen Tagen der Erythromannit auskrystallisirt, welcher nach dem Waschen mit kaltem Weingeist aus heissem Weingeist umkrystallisirt wird. — Grosse, durchsichtige, diamantglänzende Krystalle, von 1,59 spec. Gew., süssem und kühlendem Geschmack, leicht in Wasser, wenig in kaltem Weingeist, nicht in Aether löslich, bei 120° schmelzend, bei 160° ohne merkliche Zersetzung siedend, dabei nach verbranntem Mehl riechend, der Siedepunkt steigt aber unter fortwährender Zersetzung. — Der Erythromannit wird von concentrirter Schwefelsäure gelöst, liefert mit rauchender Salpetersäure Nitrerythromannit, beim Kochen mit Salpetersäure Oxalsäure; von Brom und Chlorkalk wird er nicht verändert, auch nicht beim Kochen mit den Alkalien. Seine Lösung giebt nur mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag.

Nitrerythromannit $C_4 H_6 (NO_4)_4 O_8$. In kalt gehaltene rauchende Salpetersäure trägt man den Erythromannit in kleinen Portionen und vermischt die Lösung mit einem gleichen Gewicht Salpetersäure; den nach $\frac{1}{2}$ Stunde erhaltenen Krystallbrei lässt man abtropfen, wäscht ihn mit kaltem Wasser und krystallisirt ihn aus heissem Weingeist um. — Grosse, glänzende Krystallblätter, die bei 61° schmelzen und mit Sand vermischt unter dem Hammer stark verpuffen.

Roccellinin $C_{18} H_{16} O_{14}$.

§. 1349. In der Roccella tinctoria vom Cap der guten Hoffnung ist diese Substanz zugleich mit Lecanorsäure (Beta-Orsellsäure?) enthalten. — Die Flechte wird mit Kalkmilch ausgezogen, der Auszug mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag mit Weingeist gekocht, welcher die Lecanorsäure in Orsellinsäure-Aethyläther überführt; kochendes Wasser zieht aus der verdunsteten Lösung den Aether und lässt das Roccellinin zurück, das aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird. — Seidenglänzende, in kaltem Alkohol und Aether kaum lösliche Nadeln. — Von kaustischen Alkalien wird sie leicht gelöst und die Lösung bräunt sich an der Luft, wird aber beim Kochen nicht verändert. — Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure. — Ihre Lösung fällt die Metallsalze nicht.

Evernsäure $C_{17}H_{16}O_{14}$ (?).

§. 1350. Sie kommt in der Evernia prunastri vor. — Der mit Kalkmilch bereitete Auszug der Flechte wird mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag mit sehr verdünntem Weingeist gelinde erwärmt, bis sich zwei Drittel gelöst haben; das Ungelöste besteht aus Usninsäure, die Lösung giebt beim Erkalten Krystalle der Evernsäure. — Kleine Krystalle, nicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, bei trockner Destillation Orcin und empyreumatische Producte gebend. — Die ammoniakalische Lösung röthet sich an der Luft. —

Wird die Lösung der Evernsäure in Kali oder Barytwasser einige Zeit gekocht, Kohlensäure hindurch geleitet und verdunstet, so setzen sich Krystalle eines everninsauren Salzes ab und zugleich entsteht Orcin:

$$\underset{\text{Evernsäure.}}{C_{17}H_{16}O_{14}} + 2HO = CO_4 + \underset{\text{Everninsäure.}}{C_9H_{10}O_8} + \underset{\text{Orcin.}}{C_7H_8O_4}$$

Beim Kochen mit Alkohol entsteht Everninsäure-Aethyläther.

Die Lösungen der Evernsäure in Weingeist und Aether röthen Lackmus.

Evernsaures Kali $C_{17}H_{15}KO_{14}$. Kleine, seidenglänzende Krystalle, die beim Lösen der Evernsäure in Kali und Behandeln der Lösung mit Kohlensäure erhalten werden.

Evernsaurer Baryt $C_{17}H_{15}BaO_{14}$. In Wasser wenig, in starkem Alkohol leicht lösliche kleine Krystalle.

§. 1351. Everninsäure $C_9H_{10}O_8$. Sie entsteht beim Kochen der Evernsäure mit Alkalien. — Man zersetzt das Kali oder Barytsalz (siehe oben) mit Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag aus heissem Wasser um. — Seidenglänzende Krystalle, leicht in kaltem Alkohol und Aether, ziemlich in kochendem, wenig in kaltem Wasser löslich, beim Erhitzen angenehm riechend und ein krystallinisches Sublimat gebend. — Beim Kochen mit Kali liefert die Everninsäure kein Orcin und die ammoniakalische Lösung röthet sich nicht an der Luft.

Die Everninsäure röthet Lackmus.

Everninsaures Kali. In Wasser leicht lösliche blättrige Krystalle.

Everninsaurer Baryt. Harte Prismen.

Everninsaures Silberoxyd $C_9H_9AgO_8$. Weisser Niederschlag.

Everninsäure-Aethyläther $C_{11}H_{14}O_8$. Evernsäure wird einige Stunden mit Alkohol gekocht und die Lösung verdunstet. — Geruch- und geschmacklose Krystalle, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und bei 56° schmelzend; sie lösen sich nicht in Ammoniak, aber leicht in Kali.

§. 1352. Gyrophorsäure (Evernsäure?). Sie findet sich in Lecanora tartarea und Gyrophora pustulata. Der durch Salzsäure in dem Auszuge der Flechte entstandene Niederschlag wird mit absolutem Alkohol behandelt, woraus sich kleine Warzen der Säure abscheiden, die in Wasser kaum, in kaltem Alko-

hol und Aether wenig, in kochendem Alkohol leichter löslich sind. — Beim Kochen mit überschüssigen Alkalien entstehen Kohlensäure und Orcin. — Mit Ammoniak, worin die Gyrophorsäure kaum löslich ist, entsteht an der Luft eine rothe Substanz. — Beim Kochen mit Alkohol entsteht ein krystallisirender Aether (Everninsäure-Aether).

Die Gyrophorsäure röthet nicht Lackmus.

Cetrarsäure $C_{18}H_{16}O_{16}$.

§. 1353. Sie kommt im isländischen Moos (Cetraria islandica) vor. — Das Moos wird mit starkem Alkohol und wenig kohlensaurem Kali ausgekocht, das Filtrat mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag — Cetrarsäure und Lichenstearinsäure — mit heissem, schwachem Alkohol ausgezogen, so lange sich noch aus der Lösung kleine Tafeln der Lichenstearinsäure abscheiden, während die Cetrarsäure in langen Nadeln krystallisirt; der Rückstand wird mit Aether, dem ein flüchtiges Oel zugesetzt ist, gewaschen, dann in heissem concentrirtem Weingeist gelöst und die beim Erkalten krystallisirende Cetrarsäure mit Thierkohle und Kali behandelt.

Glänzende, bitterschmeckende feine Nadeln, wenig in Aether, leicht in heissem, concentrirtem Weingeist, kaum in Wasser löslich und nicht ohne Zersetzung schmelzend.

Die Cetrarsäure bräunt sich, wenn sie mit Wasser oder in weingeistiger oder kalischer Lösung gekocht wird.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt sie in eine Huminsubstanz; Salzsäure löst eine geringe Menge und färbt den Rest blau; Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure und ein gelbes Harz. — Chlor, Brom und Jod scheinen nicht einzuwirken.

Die Cetrarsäure zersetzt die kohlensauren Alkalien und bildet gelbe in Wasser und Alkohol lösliche, sehr bitter schmeckende Salze; die Lösungen der neutralen Salze bräunen sich beim Verdunsten an der Luft oder im Vacuum; auf Zusatz geringer Mengen Salzsäure fallen gelatinöse, saure Salze der Cetrarsäure, die sich nicht an der Luft bräunen.

Die weingeistige Lösung des sauren Kalisalzes färbt eine Eisenchloridlösung roth und bringt einen ebenso gefärbten Niederschlag hervor.

Cetrarsaures Ammoniak. Gelbes Pulver beim Erhalten der Säure mit Ammoniakgas entstehend.

Cetrarsaures Bleioxyd $C_{18}H_{14}Pb_2O_{16}$. Gelber, flockiger Niederschlag.

Cetrarsaures Silberoxyd. Gelber, rasch braun werdender Niederschlag.

§. 1354. Lichenstearinsäure $C_{14}H_{24}O_6$. Sie ist im isländischen Moos enthalten. — Die aus verdünntem Weingeist krystallisirte Säure (§. 1353) wird mit rectificirtem Steinöl ausgekocht und die beim Erkalten anschiessenden Krystalle aus Alkohol umkrystallisirt.

Kleine, weisse, rhombische Tafeln, ohne Geruch und scharf und

ranzig schmeckend, nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und den flüchtigen Oelen löslich und bei etwa 120⁰ schmelzend.

Die Lichenstearinsäure löst sich leicht in Alkalien und die Lösungen schäumen wie Seifenwasser.

Lichenstearinsaures Ammoniak. Es scheidet sich als gelatinöse, aus mikroscopischen Prismen bestehende Masse aus der Lösung der Säure in heissem Ammoniak.

Lichenstearinsaures Kali. Die Lösung der Säure in kohlensaurem Kali wird verdunstet und der flockige Niederschlag nach dem Trocknen in kochendem absolutem Alkohol gelöst, woraus er in krystallinischen Körnern anschiesst.

Lichenstearinsaures Natron gleicht dem Kalisalze.

Lichenstearinsaurer Baryt $C_{14} H_{23} Ba O_6$. Niederschlag.

Lichenstearinsaures Bleioxyd $C_{14} H_{23} Pb O_6$. Weisser, flockiger Niederschlag, in heissem Wasser erweichend.

Lichenstearinsaures Silberoxyd. Am Lichte sich färbender Niederschlag.

§. 1355. Roccellinsäure $C_{12} H_{22} O_6$ (?). Diese Säure kommt in der Roccella tinctoria vor. — Die Flechte wird mit concentrirtem Ammoniak ausgezogen, der Auszug nach dem Verdünnen mit Wasser mit Chlorcalcium gefällt und der Niederschlag mit Salzsäure zersetzt; die ausgeschiedene Roccellinsäure krystallisirt man aus Aether um. — Weisse, mikroscopische Tafeln oder kleine Nadeln, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, bei etwa 130⁰ schmelzend und bei 122⁰ wieder krystallinisch erstarrend, beim Erhitzen im Röhrchen sich fast vollständig als Oel verflüchtigend.

Die kaustischen und kohlensauren Alkalien bilden mit der Roccellinsäure schäumende Lösungen.

Roccellinsaurer Baryt und Kalk sind weisse, flockige Niederschläge.

Roccellinsaures Bleioxyd $C_{12} H_{21} Pb O_6, Pb O$. Niederschlag.

Meconsäuregruppe.

§. 1356. Es werden zu dieser Gruppe nicht nur die Verbindungen des dreibasischen Radicals der Meconsäure $C_7 H O_8$, sondern auch die des zweibasischen Radicals der Comensäure $C_6 H_2 O_6$ und des ein-

basischen Radicals der Pyromeconsäure $Є_5 H_3 O_4$ gezählt. — Die hauptsächlichsten Verbindungen dieser Radicale sind:

I. $Є_7 H O_8$, aequivalent 3 H.

$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$; $\left.\begin{matrix}Є_7 H O_8\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$; $\left.\begin{matrix}Є_7 H O_8\\(Є_2 H_5) H_2\end{matrix}\right\}O_6$; $\left.\begin{matrix}Є_7 H O_8\\(Є_2 H_5)_2 H\end{matrix}\right\}O_6$.

Typus — Meconsäure — Aethylmeconsäure — Diaethylmeconsäure.

II. $Є_6 H_2 O_6$, aequivalent 2 H.

$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$; $\left.\begin{matrix}Є_6 H_2 O_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$; $\left.\begin{matrix}Є_6 H_2 O_6\\(Є_2 H_5) H\end{matrix}\right\}O_4$.

Typus — Comensäure — Aethylcomensäure.

$\left.\begin{matrix}N H_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$; $\left.\begin{matrix}N H_2 (Є_6 H_2 O_6)\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

Typus — Comenaminsäure.

III. $Є_5 H_3 O_4$, aequivalent 1 H.

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$; $\left.\begin{matrix}Є_5 H_3 O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

Typus — Pyromeconsäure.

Meconsäure $Є_7 H_4 O_{14} + 6$ aq.

§. 1357. Sie findet sich im Opium. — Das Opium wird mit lauwarmem Wasser ausgezogen, der Auszug zur Abstumpfung der freien Säure mit Marmor behandelt, zum Syrup verdunstet und nach dem Vermischen mit einer concentrirten Chlorcalciumlösung einige Minuten gekocht; beim Erkalten scheidet sich meconsaurer Kalk ab, von dem man die (zur Darstellung der Opiumalkaloide zu benutzende) Flüssigkeit abpresst. Der rohe meconsaure Kalk wird in 20 Theilen fast bis zum Kochen erhitztem Wasser vertheilt, dem man 3 Theile Salzsäure zufügt und bis zur Lösung erwärmt; es scheidet sich beim Erkalten saurer meconsaurer Kalk ab, welcher noch zweimal auf gleiche Weise mit heissem Wasser und Salzsäure behandelt wird. Die zuletzt erhaltene noch nicht reine Meconsäure löst man in erwärmtem Ammoniak, reinigt das beim Erkalten anschiessende meconsaure Ammoniak durch Umkrystallisiren und zersetzt es endlich mit Salzsäure.

Die Meconsäure krystallisirt in Blättchen, zuweilen in Nadeln, schmeckt sauer und adstringirend, löst sich ziemlich leicht in Weingeist, in 4 Theilen kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser und in Aether, verliert bei 120° ihr Krystallwasser, zerlegt sich bei 200° in Kohlensäure und Comensäure:

$$\underset{\text{Meconsäure}}{Є_7 H_4 O_{14}} = Є O_4 + \underset{\text{Comensäure,}}{Є_6 H_4 O_{10}}$$

die in höherer Temperatur in Kohlensäure und Pyromeconsäure zerfällt:

$$C_6 H_4 O_{10} = C O_4 + C_5 H_4 O_6$$

Comensäure Pyromeconsäure.

Die wässrige Lösung der Meconsäure, vorzüglich bei Gegenwart von Säuren, erleidet beim Kochen dieselbe Zersetzung in Kohlensäure und Comensäure.

Salpetersäure greift die Meconsäure heftig an und bildet Oxalsäure und Blausäure. — Chlor und Brom äussern ebenfalls heftige Einwirkung, wobei unter Kohlensäureentwickelung Chlorcomensäure oder Bromcomensäure oder auch Oxalsäure entstehen. Ueberschüssiges Chlorjod oder Bromjod bilden Jodomecon.

Concentrirte Kalilauge führt beim Kochen die Meconsäure in Kohlensäure, Oxalsäure und eine braune Substanz über.

Beim Erhitzen mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohre bilden sich Kohlensäure, Aethylcomensäure und eine andre in Körnchen krystallisirende Säure.

Die geringsten Spuren Meconsäure geben mit Eisenoxydsalzen eine rothe Färbung, welche nicht durch schwache Säure, dagegen durch unterchlorigsaure Salze zum Verschwinden gebracht wird; diese Reaction gleicht der, welche durch Schwefelcyansalze in Eisenchlorid hervorgebracht wird, letztere wird aber durch Goldchlorid zerstört, die durch Meconsäure hervorgebrachte dagegen nicht.

Die Meconsäure ist dreibasisch; aus ihren Salzen wird durch Essigsäure keine Meconsäure gefällt; Eisenchlorid färbt die Salze roth.

Meconsaures Ammoniak. Zweibasisches $C_7 H_2 (N H_4)_2 O_{14}$. Meconsäure wird im Wasserbade mit 2 Theilen Wasser erwärmt und bis zur Lösung Ammoniak zugesetzt; beim Erkalten krystallisirt das Salz in feinen Nadeln; die Lösung zersetzt sich erst nach dem Vermischen mit überschüssigem Ammoniak beim Kochen in comenaminsaures Ammoniak.

Einbasisches $C_7 H_3 (N H_4) O_{14} + 2$ aq. Chlor wird durch die Lösung des vorigen Salzes geleitet; die abgeschiedenen harten, körnigen Krystalle lösen sich schwer in kaltem Wasser und krystallisiren aus heissem in Körnern, die unter dem Mikroscop concentrisch vereinigte Nadeln erkennen lassen.

Meconsaures Kali. Zweibasisches $C_7 H_2 K_2 O_{14}$. Seidenglänzende, in kaltem Wasser wenig lösliche Nadeln, die sich beim Vermischen von Kalilauge mit einer Lösung des meconsauren Kalks abscheiden. Einbasisches. Glänzende Nadeln, welche aus der Lösung des vorigen Salzes durch Zusatz einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge Salzsäure erhalten werden.

Meconsaures Natron. Dreibasisches. Leicht lösliches, krystallisirbares Salz. — Das zweibasische soll bei Digestion des meconsauren Baryts mit Glaubersalz entstehen und in feinen Nadeln krystallisiren. — Einbasisches. Harte, in Wasser wenig lösliche Körner.

Meconsaurer Baryt. Das zweibasische Salz ist wenig löslich in Wasser. Barytwasser bringt in Meconsäurelösung einen gelben, voluminösen Niederschlag hervor.

Meconsaurer Kalk. Zweibasischer $C_7 H_2 Ca_2 O_{14} + 2$ aq. Gelblicher, gelatinöser Niederschlag, den Chlorcalcium in einer mit Ammoniak übersättigten Lösung des zweibasischen Kalisalzes hervorbringt. — Einbasischer $C_7 H_3 Ca O_{14} + 2$ aq. Der wässrige Opiumauszug wird mit Ammoniak ausgefällt, Chlorcalcium zugefügt und mit Salzsäure neutralisirt; der nach einiger Zeit

entstandene Niederschlag wird aus warmem, mit etwas Salzsäure vermischtem Wasser umkrystallisirt. — Die heisse, concentrirte Lösung des zweibasischen Kalisalzes giebt mit Chlorcalcium einen Niederschlag, der aus kochendem, angesäuertem Wasser in farblosen Blättchen anschiesst.

Meconsaure Magnesia. Das zweibasische Salz ist schwer löslich; das einbasische löst sich leicht und krystallisirt in glänzenden Nadeln.

Meconsaures Eisenoxydul ist ein leicht lösliches, farbloses, an der Luft roth werdendes Salz.

Meconsaures Eisenoxyd. Es ist in der rothen Lösung enthalten, welche Eisenoxydsalze mit meconsauren Salzen bilden. Meconsäure und Eisenchlorid, beide in ätherischer Lösung zusammengebracht, scheiden rothbraune Flocken aus. Eine Ammoniak haltende Verbindung wird als rother, pulvriger Niederschlag beim Vermischen von schwefelsaurem Eisenoxyd mit meconsaurem Ammoniak erhalten.

Meconsaures Kupferoxyd. Meconsäure fällt aus essigsaurem Kupferoxyd das einbasische Salz als gelblich grünen Niederschlag; meconsaures Kali bringt einen smaragdgrünen Niederschlag hervor.

Meconsaures Bleioxyd. Dreibasisches $C_7 H Pb_3 O_{14} + 2$ aq. Weisser, flockiger Niederschlag, auf Zusatz überschüssiger Meconsäure zu Bleizucker entstehend. — Die meconsauren Alkalien fällen aus basisch essigsaurem Bleioxyd basische Bleisalze der Meconsäure.

Meconsaures Silberoxyd. Dreibasisches $C_7 H Ag_3 O_{14}$. Aus mit Ammoniak schwach übersättigter Meconsäurelösung fällt salpetersaures Silberoxyd einen gelben Niederschlag, der sich in der Hitze mit schwacher Explosion zersetzt. — Zweibasisches $C_7 H_2 Ag_2 O_{14}$. Eine warme gesättigte Lösung der Meconsäure wird mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Weisser, pulveriger Niederschlag, beim Auswaschen zuweilen krystallinisch werdend und beim Kochen mit Wasser in gelbes, dreibasisches Salz übergehend. Die Lösung in wenig concentrirter Salpetersäure braust beim Erwärmen auf, scheidet Cyansilber und beim Erkalten oxalsaures Silberoxyd ab.

Meconsaures Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd sind gelbe Niederschläge.

§. 1358. Aethylmeconsäure $C_9 H_8 O_{14}$. Die Lösung der Meconsäure in absolutem Alkohol wird mit trockenem Salzsäuregas gesättigt; es scheidet sich Aethylmeconsäure ab, die man aus heissem Wasser umkrystallisirt. Kleine Nadeln, leicht löslich in kochendem Wasser, löslich in warmem Weingeist und Aether, weniger in absolutem Alkohol, bei 158° schmelzend und ein Sublimat von glänzenden Krystallen gebend.

Die Aethylmeconsäure reagirt stark sauer, zersetzt die kohlensauren Salze und färbt Eisenoxydsalze roth. — Ueberschüssige Alkalien zersetzen die Säure schnell.

Aethylmeconsaurer Baryt. Neutraler. Gelbe Nadeln, beim Sättigen der heissen Lösung der Aethylmeconsäure mit kohlensaurem Baryt entstehend. Saurer $C_9 H_7 Ba O_{14}$. Kohlensaurer Baryt wird zu fester mit Wasser übergossner Aethylmeconsäure gesetzt, die filtrirte Lösung setzt beim Verdunsten gelbe, glänzende Krystalle ab. Eisenchlorid bringt in der Lösung dieses Salzes einen rothbraunen, Kupfervitriol einen blassgrünen, Bleizucker einen gelblichen Niederschlag hervor.

Aethylmeconsaures Silberoxyd $C_9 H_7 Ag O_{14} + 2$ aq. Der durch salpetersaures Silberoxyd in der Lösung des sauren Barytsalzes hervorgebrachte Niederschlag wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Kleine, weisse, glänzende Krystalle.

Eine Verbindung der Meconsäure mit Aethylmeconsäure, $C_{16} H_{12} O_{28}$, scheint zu entstehen, wenn man Salzsäure in die Lösung der Meconsäure in ge-

wöhnlichem Weingeist leitet. Sie setzt sich aus der Mutterlauge, aus welcher die Aethylmeconsäure krystallisirt ist, als amorphes Pulver, löst sich leicht in kochendem Wasser und wird beim Erkalten wieder amorph gefällt; Ammoniak färbt die heisse wässrige Lösung gelb und Alkohol fällt dann daraus gelbe Nadeln.

§. 1359. **Diäthylmeconsäure** $C_{11} H_{12} O_{14}$. Die von der Aethylmeconsäure (oder der amorphen Verbindung mit Meconsäure) ablaufende Mutterlauge wird im Wasserbade verdunstet; es bleibt ein Oel, das beim Erkalten erstarrt und umkrystallisirt wird. — Farblose, bei etwa 110° schmelzende Prismen, leicht löslich in Alkohol und in kochendem Wasser, vor der Lösung schmelzend. Beim Kochen mit Ammoniak entsteht Meconbiaminsäure. — Die Lösung reagirt sauer, zersetzt die kohlensauren Salze und färbt Eisenoxydsalze roth.

Diäthylmeconsaures Ammoniak $C_{11} H_{11} (NH_4) O_{14}$. Die weingeistige Lösung der Säure wird mit Ammoniakgas behandelt. In Wasser leicht lösliche, gelbe Nadeln.

Diäthylmeconsaurer Baryt $C_{11} H_{11} Ba O_{14}$. Hellgelber Niederschlag.

Das Strontian- und Kalksalz gleichen dem Barytsalze.

Das Magnesiasalz ist ein krystallinischer, das Kupfersalz ein grüner gelatinöser, das Bleisalz ein gelblicher und das Silbersalz ein gelber gelatinöser Niederschlag.

Meconsäure-Aethyläther, $C_{13} H_{16} O_{14}$, scheint sich bei Destillation von Meconsäure mit absolutem Alkohol und einer grösseren Menge Schwefelsäure zu bilden.

§. 1360. **Meconaminsäure.** Die heisse Lösung der Aethylmeconsäure färbt sich auf Zusatz von concentrirtem Ammoniak gelb und setzt bald eine gelbe, gelatinöse, nach dem Trocknen amorphe Masse ab, welche meconaminsaures Ammoniak sein soll; die heisse, wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Salzsäure einen weissen Niederschlag von Meconaminsäure, welche aus concentrirter Lösung in krystallinischen Krusten erhalten wird. Beim Kochen mit Kali entwickelt sie Ammoniak und Säuren fällen aus der Lösung Meconsäure.

Das Baryt- und Silbersalz der Meconaminsäure sind gelbe Niederschläge.

Meconbiaminsäure $C_7 H_6 N_2 O_{10}$. Sie entsteht beim Kochen der Diäthylmeconsäure und ist ein grauweisses, nicht krystallisirendes Pulver, das in kaltem Wasser und verdünnten Säuren schwer löslich ist und durch kaustische Alkalien leicht zersetzt wird. Sie reagirt sauer, zersetzt die kohlensauren alkalischen Erden und bildet mit denselben, wenn sie im Ueberschusse angewandt werden, basische Verbindungen.

Comensäure $C_6 H_4 O_{10}$.

§. 1361. Eine wässrige Lösung der Meconsäure oder eines meconsauren Salzes, welche zur Beschleunigung der Reaction mit Salzsäure versetzt werden kann, kocht man unter Erneuerung des verdampfenden Wassers, löst die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle in Ammoniak, reinigt das comensaure Ammoniak durch Krystallisation, fällt daraus die Comensäure wieder mit Salzsäure und krystallisirt sie endlich unter Zusatz von Thierkohle um. — Durch Erhitzen der Meconsäure auf 230° wird gleichfalls Comensäure erhalten.

Kleine harte Körner oder Warzen, in vollkommen reinem Zustande farblos, häufig etwas gelblich gefärbt, nicht in absolutem Alkohol, und in 16 Theilen kochendem Wasser löslich, bei 120° nicht zersetzt werdend, bei trockner Destillation Pyromeconsäure, ein empyreumatisches Oel und Kohlensäure gebend.

Salpetersäure wirkt leicht auf die Comensäure ein und bildet Kohlensäure, Oxalsäure und Cyanwasserstoffsäure.

Chlor und Brom erzeugen mit in Wasser vertheilter Comensäure. Chlorcomensäure oder Bromcomensäure und zugleich viel Oxalsäure. Jod scheint nicht einzuwirken, aber überschüssiges Chlorjod oder Bromjod bilden Jodomecon.

Wird Comensäure mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohre auf 100° oder noch stärker erhitzt, so bilden sich Aethylcomensäure und eine andre in Körnern krystallisirende Säure.

Die Lösung der Comensäure färbt Eisenoxydsalze roth und fällt essigsaures Bleioxyd.

Die Comensäure ist zweibasisch.

Comensaures Ammoniak. Die Lösung des neutralen Salzes verliert beim Verdunsten Ammoniak. — Saures $Є_6 H_3 (NH_4) O_{10} + 2$ aq. Schöne Prismen, leicht in kochendem Wasser, wenig in Alkohol löslich. Alkohol fällt aus der Lösung der Comensäure in überschüssigem Ammoniak dasselbe Salz mit 3 Aeq. Krystallwasser. — Das saure comensaure Ammoniak verliert bei 100° das Krystallwasser, kann dann ohne weitere Zersetzung auf 177° erhitzt werden, schwärzt sich aber bei 200°, schmilzt und liefert etwas Comenaminsäure.

Comensaures Kali. Das neutrale Salz ist unbekannt. Saures $Є_6 H_3 K O_{10}$. Schwierig farblos zu erhaltende kurze Prismen, die sich aus einer in der Wärme bereiteten kalischen Lösung der Comensäure absetzen.

Comensaures Natron. Saures $Є_6 H_3 Na O_{10}$. Aus kleinen Prismen bestehende Warzen.

Comensaurer Baryt. Neutraler $Є_6 H_2 Ba_2 O_{10} + 10$ aq. Kleine strahlige Krystalle, die sich auf Zusatz von Chlorbarium zu einer Lösung der Comensäure in überschüssigem Ammoniak abscheiden, in Wasser unlöslich sind und beim Kochen mit Wasser in ein basisches Salz verwandelt werden. Saurer $Є_6 H_3 Ba O_{10} + 6\frac{1}{2}$ aq. (?) Das saure Ammoniaksalz giebt mit Chlorbarium einen krystallinischen Niederschlag; aus verdünnteren Lösungen setzen sich durchsichtige Rhomben ab. Das Salz ist leicht löslich in heissem Wasser.

Comensaurer Strontian. Die Verbindungen gleichen den Barytsalzen.

Comensaurer Kalk. Neutraler $Є_6 H_2 Ca_2 O_{10} + 2$ aq. In Wasser unlösliche krystallinische Körner, die beim Vermischen von Chlorcalcium mit einer Lösung der Comensäure in überschüssigem Ammoniak erhalten werden. — Bei 121° enthalten sie noch 2 Aeq. Krystallwasser, aus den Lösungen setzen sie sich mit verschiedenem Krystallwassergehalte je nach der Concentration derselben ab. Beim Kochen mit Wasser entsteht ein basisches Salz. — Saurer $Є_6 H_3 Ca O_{10} + 7$ aq. Wird wie das saure Barytsalz erhalten und bildet in heissem Wasser leicht lösliche, durchsichtige kleine Rhomben.

Comensaure Magnesia. Neutrale $Є_6 H_2 Mg_2 O_{10} + 11$ aq. In heissem Wasser unlösliche krystallinische Körner, die beim Vermischen von schwefelsaurer Magnesia mit einer Lösung von Comensäure in überschüssigem Ammoniak sich abscheiden. — Saure $Є_6 H_3 Mg O_{10} + 8$ aq. Concentrirte Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und saurem comensaurem Ammoniak werden vermischt. Kleine Rhomben, in Wasser löslicher als das saure Baryt- und Kalksalz.

Comensaures Eisenoxyd $C_6H_3feO_{10} + 2$ aq. Beim Vermischen der kalten wässrigen Lösung der Comensäure mit schwefelsaurem Eisenoxyd setzen sich aus der rothen Lösung allmälig harte, schwarze Krystalle ab, die in kaltem Wasser sehr wenig löslich sind. — Erwärmt man die Mischung auf 66°, so bilden sich gelbe Krystalle eines Eisenoxydulsalzes, deren Säure keine Comensäure ist.

Comensaures Kupferoxyd $C_6H_2Cu_2O_{10} + 2$ aq. Kupfervitriollösung färbt sich mit einer heissen Comensäurelösung vermischt grün und giebt einen grünen krystallinischen Niederschlag; saures comensaures Ammoniak fällt dieselbe Verbindung. In essigsaurem Kupferoxyd entsteht nur ein geringer Niederschlag.

Comensaures Bleioxyd $C_6H_2Pb_2O_{10} + 2$ aq. Weisser körniger Niederschlag, den Bleizucker aus der Lösung der Comensäure oder des sauren Ammoniaksalzes fällt.

Comensaures Silberoxyd, Neutrales $C_6H_2Ag_2O_{10}$. Die mit Ammoniak gesättigte Comensäurelösung wird von salpetersaurem Silberoxyd gelb gefällt. Saures $C_6H_3AgO_{10}$. Weisser, körniger Niederschlag, auf Zusatz von Comensäurelösung zu salpetersaurem Silberoxyd entstehend.

Paracomensäure $C_6H_4O_{10}$. Bei der trocknen Destillation der Comensäure erhält man geringe Mengen federförmig vereinigter Nadeln, die mit der Comensäure gleiche Zusammensetzung haben und gleiche Salze bilden, sich aber von derselben dadurch unterscheiden sollen, dass sie essigsaures Kupferoxyd nicht fällen und in Bleizucker einen geringen, beim Umschütteln wieder verschwindenden Niederschlag hervorbringen.

§. 1362. Aethylcomensäure $C_8H_8O_{10}$. Man leitet Salzsäuregas durch die in Weingeist suspendirte Comensäure, bis alles gelöst ist, verdampft unter 100° zur Trockne und löst den Rückstand in heissem nicht (kochendem) Wasser. — Oder man erhitzt Jodäthyl mit Comensäure oder Meconsäure im zugeschmolzenen Rohre. — Aus Schwefelsäure, Comensäure und Weingeist entsteht diese Verbindung nicht. — Grosse Nadeln, in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, bei anhaltendem Kochen mit Wasser in Comensäure und Weingeist zerfallend, bei 100° Dämpfe entwickelnd, bei 135° schmelzend und in glänzenden Prismen sublimirend. — Alkalien zersetzen die Aethylcomensäure rasch. Ihre Lösung färbt Eisenchloridlösung roth.

Aethylcomensaures Ammoniak. Ammoniakgas wird in die Lösung der Aethylcomensäure in absolutem Alkohol geleitet; seidenglänzende Nadeln, welche an der Luft rasch Ammoniak verlieren.

Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich. Das Silbersalz ist gelatinös und zersetzt sich schnell.

§. 1363. Chlorcomensäure $C_6H_3ClO_{10} + 3$ aq. Beim Durchleiten von Chlor durch Wasser, in welchem Comensäure vertheilt ist, löst sich ein Theil und aus der Lösung setzen sich nach einiger Zeit Krystalle der Chlorcomensäure ab. Vortheilhafter wird Chlor durch die Lösung des sauren comensauren Ammoniaks geleitet, aus welcher bald die Chlorcomensäure in langen Nadeln krystallisirt; auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich noch mehr der Säure ab.

Kurze Prismen, in Wasser und Alkohol in der Wärme leicht, in der Kälte weniger löslich, bei 100° das Krystallwasser verlierend, bei der Destillation sich schwärzend, viel Salzsäure entwickelnd und eine geringe Menge eines krystallinischen Sublimats (Pyromeconsäure) gebend.

Salpetersäure zersetzt die Chlorcomensäure leicht und bildet Salzsäure, Kohlensäure, Oxalsäure und Blausäure. — Zink entwickelt aus der Lö-

sung der Säure Wasserstoff und bildet Salzsäure. Gegen Eisenoxydsalze verhält sie sich wie die Comensäure.

Die neutralen chlorcomensauren Alkalien sind schwierig darzustellen, die sauren krystalliren leicht.

Neutraler chlorcomensaurer Baryt und Kalk scheinen amorphe Niederschläge zu sein; die sauren Verbindungen setzen sich in Nadeln beim Vermischen der Chlormetalle mit saurem chlorcomensaurem Ammoniak ab.

Neutrale chlorcomensaure Magnesia ist unlöslich und amorph, das saure Salz krystallisirt.

Neutrales chlorcomensaures Kupferoxyd ist unlöslich und amorph, das saure Salz ein krystallinischer Niederschlag.

Neutrales chlorcomensaures Silberoxyd $C_6HAg_2ClO_{10}$. Gelber, amorpher Niederschlag, beim Vermischen von salpetersaurem Silberoxyd mit einer Lösung der Chlorcomensäure in überschüssigem Ammoniak entstehend. — Saures $C_6H_2AgClO_{10}$. Federförmige, weisse, Krystalle, beim Vermischen der wässrigen Säure mit Silberlösung sich bildend.

§. 1364. Bromcomensäure $C_6H_3BrO_{10} + 3$ aq. Comensäure wird in Bromwasser gelöst, oder Meconsäure mit Bromwasser übergossen. — Schöne Krystalle, wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und Weingeist löslich. — Die Eigenschaften der Säure und Salze sind wie bei der Chlorcomensäure.

Die neutralen bromcomensauren Alkalien sind schwierig zu erhalten, die sauren krystallisiren leicht.

Die Salze der alkalischen Erden sind wie die chlorcomensauren Salze.

Das neutrale Silbersalz ist ein gelber amorpher Niederschlag, das saure $C_6H_2AgBrO_{10}$ ein flockiger Niederschlag; aus heissem Wasser in kleinen, glänzenden Prismen anschiessend.

§. 1365. Comenaminsäure $C_6H_5NO_8 + 4$ aq. Eine Lösung von comensaurem Ammoniak kocht man anhaltend, oder erhitzt die ammoniakalischen Mutterlaugen von der Darstellung der Meconsäure einige Stunden bis nahe zum Kochen, löst den beim Erkalten sich bildenden Niederschlag von comenaminsaurem Ammoniak in schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser und reinigt die abgeschiedene Comenaminsäure durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser. — Farblose Tafeln oder glänzende Blättchen, wenig in kaltem Wasser und absolutem Alkohol, leichter in kochendem Weingeist und auch leicht in Alkalien und Säuren löslich; bei 100° verlieren sie Krystallwasser.

Wird die in absolutem Alkohol gelöste Comenaminsäure mit Salzsäuregas behandelt und dann verdunstet, so bleibt ein bei 100° zu einem festen Körper austrocknendes Oel, das beim Lösen in Wasser Comenaminsäure und Salzsäure giebt, beim Lösen in Weingeist eine Verbindung von Salzsäure und Comenamináther bildet: $C_8H_9NO_8 + HCl$. Die wässrige Lösung färbt die Eisenoxydsalze schön purpurroth und zersetzt die kohlensauren Salze.

Comenaminsaures Ammoniak $C_6H_4(NH_4)NO_8$. Die kochende wässrige Lösung der Säure wird mit so viel Ammoniak vermischt, dass noch saure Reaction bleibt; beim Erkalten setzen sich kleine Körner ab, die unter dem Mikroscop concentrisch gruppirte Büschel erkennen lassen.

Comenaminsaures Kali und Natron krystallisiren leicht.

Comenaminsaurer Baryt $C_6H_4BaNO_8 + 2$ aq. Strahlige Krystalle, beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit Chlorbarium entstehend. — Ein basisches Salz $C_6H_4BaNO_8BaHO_2 +$ aq. wird aus einer ammoniakalischen Lösung des comenaminsauren Ammoniaks durch Chlorbarium gefällt.

Comenaminsaurer Kalk gleicht dem Barytsalz.

Comenaminsaures Kupferoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd sind Niederschläge.

Comenaminäther $C_8H_6NO_8 + 2$ aq. $\left[\begin{matrix}NH_2(C_6H_2[O_6)\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2\right]$.
Er fällt in Nadeln, wenn man die Verbindung dieses Aethers mit Salzsäure (siehe oben) mit Ammoniak oder Silberoxyd versetzt. Er ist löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol, leicht löslich in Mineralsäuren; Salpetersäure verwandelt ihn in oxalsaures Ammoniak; bei 100° verliert er das Krystallwasser, bei 205° schmilzt er zu einer gelben Flüssigkeit. — Ammoniak lässt ihn in der Kälte unverändert.

Pyromeconsäure $C_5H_4O_6$.

§. 1366. Meconsäure oder Comensäure werden destillirt; das Sublimat presst man zwischen Papier und sublimirt es in gelinder Wärme oder krystallisirt es aus heissem Wasser oder Alkohol um. — In reichlicher Menge wird die Pyromeconsäure durch Destillation des zweibasischen meconsauren Kupferoxyds erhalten. — Farblose Nadeln oder Tafeln, leicht in Wasser und Alkohol löslich, zwischen 120° und 125° schmelzend und unzersetzt schon bei 100° sublimirend.

Von Chlor wird die Pyromeconsäure in Oxalsäure, von Brom in Brompyromeconsäure und Oxalsäure verwandelt. Salpetersäure wirkt heftig ein und es entstehen Oxalsäure und Blausäure. Schwefelsäure löst sie in der Wärme und scheidet sie beim Erkalten wieder ab.

Mit Weingeist und Schwefelsäure oder Salzsäure bildet sich nicht der Aether der Pyromeconsäure.

Die Pyromeconsäure reducirt in der Wärme Goldlösung und färbt Eisenoxydsalze roth; sie röthet kaum Lackmus und zersetzt nicht die kohlensauren Salze.

Die Pyromeconsäure ist einbasisch.

Die Lösungen der Pyromeconsäure in den Alkalien liefern beim Verdunsten Krystalle der unverbundenen Säure.

Pyromeconsaurer Baryt $C_5H_3BaO_6 +$ aq. Kleine seidenglänzende Nadeln, die sich aus einer Mischung von Chlorbarium und einer ammoniakalischen Lösung der Pyromeconsäure abscheiden.

Pyromeconsaurer Strontian $C_5H_3SrO_6 +$ aq. Alkoholische Lösungen von salpetersaurem Strontian und Pyromeconsäure werden vermischt und mit Ammoniak versetzt; in kaltem Wasser und Weingeist wenig lösliche seidenglänzende Nadeln.

Pyromeconsaurer Kalk $C_5H_3CaO_6 +$ aq. Essigsaurer Kalk wird zu einer ammoniakalischen Lösung der Pyromeconsäure gesetzt oder diese mit Kalkmilch erwärmt. Kleine seidenglänzende, in heissem Wasser und Alkohol wenig lösliche Nadeln.

Pyromeconsaure Magnesia $C_5H_3MgO_6$. Weisser amorpher Niederschlag.

Pyromeconsaures Eisenoxyd $C_5H_3feO_6$. Blutrothe Rhomboeder, die beim Vermischen einer concentrirten kochenden Lösung von Pyromeconsäure in Wasser mit Eisenchlorid oder schwefelsaurem Eisenoxyd sich bilden.

Pyromeconsaures Kupferoxyd $C_5H_3CuO_6$. Kupferoxydhydrat wird mit Pyromeconsäure gekocht, oder die ammoniakalische Kupfervitriollösung mit einer heissen, wässrigen Lösung der Pyromeconsäure vermischt. Smaragdgrüne, in Wasser und Alkohol wenig lösliche kleine Nadeln.

Pyromeconsaures Bleioxyd $C_5H_3PbO_6$. Weisses Pulver, beim Auflösen von Bleioxydhydrat in Pyromeconsäure entstehend.

Pyromeconsaures Silberoxyd $C_5H_3AgO_6$. Pyromeconsäure fällt die mit Ammoniak versetzte Silberlösung gelb und gelatinös. Der Niederschlag bräunt sich schnell.

§. 1367. Brompyromeconsäure $C_5H_3BrO_6$. Bromwasser wird zu einer concentrirten Lösung der Pyromeconsäure gesetzt; nach einiger Zeit scheiden sich farblose Krystalle der Brompyromeconsäure ab.

In kaltem und heissem Wasser wenig, in kochendem Alkohol leichter lösliche Krystalle, welche in höherer Temperatur schmelzen, sich schwärzen, Bromwasserstoff entwickeln und ein krystallinisches Sublimat geben.

Die Brompyromeconsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird von Salpetersäure zersetzt.

Eisenoxydsalz färbt sie roth.

Die Lösung der Brompyromeconsäure röthet Lackmus; sie ist einbasisch, fällt nicht die Salze der alkalischen Erden, nicht Silberlösung und reducirt dieselbe auch nicht beim Kochen.

Brompyromeconsaures Bleioxyd $C_5H_2BrPbO_6$. Eine heisse weingeistige Lösung der Brompyromeconsäure wird mit weingeistiger Bleizuckerlösung vermischt; weisser, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol.

§. 1368. Jodpyromeconsäure $C_5H_3JO_6$. Auf Pyromeconsäure lässt man Chlorjod einwirken.

$$C_5H_4O_6 + JCl = C_5H_3JO_6 + HCl.$$

Pyromeconsäure.	Chlorjod.	Jodpyromeconsäure.

Die Jodpyromeconsäure scheidet sich unter Entfärbung der Jodflüssigkeit ab, wird mit Wasser gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt. — Farblose, stark glänzende Platten, aus heissem Wasser in Nadeln anschiessend; in Säuren und Alkalien ist sie leichter löslich als in Wasser, von concentrirter Kalilauge und von Salpetersäure wird sie zersetzt. Bei 100° bleibt sie unverändert, in höherer Temperatur schmilzt sie zu einer schwarzen Flüssigkeit und wird plötzlich unter Freiwerden von Jod zersetzt. — Ihre Lösung wird von Eisenoxydsalzen tief purpur gefärbt und giebt mit Silberlösung einen gelblich weissen Niederschlag.

Jodpyromeconsaurer Baryt $C_5H_2BaJO_6 + aq$. Die ammoniakalische Lösung der Säure wird mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Baryt vermischt. — In heissem und kaltem Wasser wenig lösliches Netzwerk von feinen Krystallen.

Jodpyromeconsaures Bleioxyd $C_5H_2PbJO_6$. Weisser amorpher Niederschlag.

§. 1369. Jodomecon $C_3H_4J_8O_6$. Pyromeconsäure, Comensäure oder Meconsäure werden mit einem grossen Ueberschuss von Chlorjod oder Bromjod behandelt; es wird Kohlensäure frei und die gelbliche Lösung giebt mit Kali einen dunkeln Niederschlag, der sich beim Schütteln der Flüssigkeit löst und einen eigenthümlichen Geruch verbreitet, nach einiger Zeit aber wieder erscheint; er wird nach dem Waschen mit Wasser aus Weingeist umkrystallisirt.

$$\underset{\text{Pyromeconsäure.}}{C_5H_4O_6} + 8JCl + 8HO = \underset{\text{Jodomecon.}}{C_3H_4J_8O_6} + 2CO_4 + 8HCl.$$

Grosse, stark glänzende, gelbe Platten, nach Safran riechend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und nicht auf Lackmus reagirend; sie sublimiren unter 100°. Das Jodomecon wird von Salpetersäure heftig angegriffen und Kali entzieht ihm etwas Jod.

Chelidonsäure $C_7H_4O_{12} + 2$ aq.

§. 1370. In Verbindung mit Kalk und Alkaloiden kommt sie in Chelidonium majus vor. — Der aus der blühenden Pflanze gewonnene Saft wird durch Erwärmen coagulirt und das Filtrat nach Zusatz von etwas Salpetersäure mit salpetersaurem Bleioxyd ausgefällt; es fällt kalkhaltiges chelidonsaures Bleioxyd, während apfelsaures Bleioxyd in Lösung bleibt; der Niederschlag wird in Wasser vertheilt, Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet, das saure Filtrat mit Kreide gesättigt, und zur Krystallisation verdunstet. Aus den Krystallen des Kalksalzes wird durch Behandeln mit Salpetersäure die Chelidonsäure abgeschieden, oder dasselbe vortheilhafter mit kohlensaurem Ammoniak in das Ammoniaksalz übergeführt und dieses mit Salzsäure zerlegt.

Farblose Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich, weit mehr in kochendem Wasser und auch in Weingeist löslich; bei gewöhnlicher Temperatur verwitternd und bei 100° das Krystallwasser vollständig verlierend; die Säure entwickelt bei 150° noch mehr Wasser, wird bei 220° — 225° weich, schwärzt sich und entwickelt Kohlensäure. Der Rückstand mit Wasser ausgekocht, liefert eine andere in gelben Krusten anschiessende Säure.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Chelidonsäure in der Kälte unzersetzt. — Salpetersäure wirkt nur schwierig auf sie ein unter Bildung von Kohlensäure und einer andern Säure.

Eisen und Zink lösen sich unter Wasserstoffentwickelung in der Säure.

Die Chelidonsäure ist dreibasisch.

Chelidonsaures Ammoniak $C_7H_2(NH_4)_2O_{12} + 4$ aq. Das zweibasische Kalksalz wird mit kohlensaurem Ammoniak in der Wärme zersetzt; weisse, seidenglänzende Nadeln, die bei 100° das Krystallwasser verlieren, über 160°

schmelzen, sich bräunen, kohlensaures Ammoniak entwickeln und eine eigenthümliche Säure hinterlassen.

Chelidonsaures Kali. Das zweibasische Salz entsteht durch Zersetzung des zweibasischen Kalksalzes mit kohlensaurem Kali. Das dreibasische Salz scheidet sich in gelben Krystallen auf Zusatz von Kali zur concentrirten Lösung des vorigen Salzes ab; an der Luft zieht es Kohlensäure an. Beim Kochen mit überschüssigem Kali entsteht oxalsaures Salz.

Chelidonsaures Natron. Einbasisches $C_7 H_3 NaO_{12} + 4$ aq. Feine Nadeln, bei Behandlung des zweibasischen Salzes mit Chelidonsäure entstehend. Zweibasisches $C_7 H_2 Na_2 O_{12} + 8$ aq. Das zweibasische Kalksalz wird in verdünnter Lösung mit kohlensaurem Natron zersetzt; leicht lösliche farblose Nadeln; versetzt man ihre Lösung mit heisser Salzsäure, so erhält man feine Nadeln oder Blättchen, wahrscheinlich $C_7 H_3 NaO_{12}, C_7 H_4 O_{12} + 6$ aq. zusammengesetzt.

Chelidonsaurer Baryt. Zweibasischer $C_7 H_2 Ba_2 O_{12} + 2$ aq. Chelidonsäure wird mit caustischem oder kohlensaurem Baryt neutralisirt. Das Salz ist farblos, krystallinisch und wenig löslich in Wasser. Dreibasischer $C_7 HBa_3 O_{12} + 6$ aq. In Wasser wenig lösliches citronengelbes Pulver, das Chlorbarium in der Hitze aus der mit Ammoniak versetzten Lösung des zweibasischen Kalksalzes fällt. Löst man es in kochender Salzsäure, so entsteht ein Salz $C_7 H_3 BaO_{12}, C_7 H_4 O_{12} + 4$ aq.

Chelidonsaurer Strontian. Feine Nadeln.

Chelidonsaurer Kalk. Zweibasischer $C_7 H_2 Ca_2 O_{12} + 6$ aq. Findet sich im Chelidonium. Seidenglänzende, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche Nadeln. Behandelt man sie mit Salzsäure, so entstehen Nadeln von der Zusammensetzung $C_7 H_3 CaO_{12}, C_7 H_4 O_{12} + 4$ aq. Dreibasischer $C_7 HCa_3 O_{12} + 6$ aq. Gelbes, amorphes, in Wasser kaum lösliches Pulver, welches aus dem vorigen Salze durch Behandlung mit Ammoniak entsteht.

Chelidonsaure Magnesia. Nadeln.

Chelidonsaures Eisenoxyd. Das zweibasische Natronsalz giebt mit Eisenchlorid einen schmutzig röthlichen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Eisenchlorids löst.

Chelidonsaures Kupferoxyd. Grüne, in Wasser wenig lösliche Prismen.

Chelidonsaures Bleioxyd. Zweibasisches $C_7 H_2 Pb_2 O_{12} + 2$ aq. Glänzende Blättchen oder feine Nadeln, die beim Vermischen verdünnter Lösungen des zweibasischen Kalksalzes mit salpetersaurem Bleioxyd entstehen; in Wasser und sehr verdünnter Salpetersäure sind sie wenig löslich. Dreibasisches $C_7 HPb_3 O_{12}$. Gelblicher, amorpher Niederschlag, welchen basisch essigsaures Bleioxyd in der Lösung des zweibasischen Kalksalzes erzeugt. Auch bei Behandlung des vorigen Bleisalzes mit Ammoniak entsteht diese Verbindung. — Wird die mit Ammoniak vermischte heisse Lösung des zweibasischen Kalksalzes mit basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, so fällt eine Verbindung $C_7 HPb_3 O_{12}$, 3PbO.

Chelidonsaures Silberoxyd. Zweibasisches $C_7 H_2 Ag_2 O_{12}$. Lange farblose, seidenglänzende Nadeln, die bei Zersetzung eines chelidonsauren Alkalis mit salpetersaurem Silberoxyd entstehen; sie sind löslich in Wasser, Ammoniak und Salpetersäure, unlöslich in Weingeist und zersetzen sich erst bei 140°—150°. Dreibasisches $C_7 HAg_3 O_{12}$. Gelber, sehr veränderlicher Niederschlag, welchen salpetersaures Silberoxyd in einer mit Ammoniak vermischten Lösung des zweibasischen Kalksalzes hervorbringt. — Vermischt man diese Lösungen in sehr concentrirtem Zustande, so entsteht ein hellgelber Niederschlag, der $C_7 H Ca Ag_2 O_{12} + 2$ aq. zusammengesetzt ist.

Mellithsäure $C_4 H_2 O_8$.

§. 1371. Sie kommt als Thonerdesalz in dem Honigstein vor, einem in Braunkohlenlagern (zu Artern in Thüringen) sich findenden Mineral. — Gepulverten Honigstein kocht man anhaltend mit kohlensaurem Ammoniak, filtrirt nach Zusatz von kaustischem Ammoniak, bringt die Lösung des mellithsauren Ammoniaks zur Krystallisation, kocht dieses Salz mit überschüssigem Barytwasser und zerlegt das Barytsalz mit Schwefelsäure. Die Krystalle der Mellithsäure, die sich beim Verdunsten der Flüssigkeit abscheiden, werden durch neue Krystallisationen gereinigt.

Weisse, sehr saure Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unveränderlich an der Luft und in höherer Temperatur schmelzend, bei der trocknen Destillation Pyromellithsäure gebend. — Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure scheinen selbst beim Kochen ohne Einwirkung auf die Mellithsäure zu sein.

Die Mellithsäure ist zweibasisch. Die Salze entwickeln beim Erhitzen an der Luft einen an Cumarin erinnernden Geruch.

Mellithsaures Ammoniak. Neutrales $C_4 (NH_4)_2 O_8 + 6 aq.$ Es bildet sich aus dem Honigstein durch Zersetzung mit kohlensaurem Ammoniak und krystallisirt in zwei verschiedenen, zum rhombischen System gehörenden Formen, die sich auch dadurch unterscheiden, dass die einen nur langsam, die andern so wie man sie aus der Mutterlauge nimmt, Wasser verlieren und undurchsichtig werden. Bei 150° verlieren sie Wasser und Ammoniak und gehen in Paramid und euchronsaures Ammoniak über; über 160° erhitzt treten andere Zersetzungsproducte auf. Erhitzt man sie in einer Retorte auf 300° — 350°, so entweicht Wasser und kohlensaures Ammoniak und es bildet sich ein blaugrünes halb geschmolzenes und ein weisses krystallinisches Sublimat, während der Rückstand Kohle, gelbe glänzende Nadeln und eine in Wasser lösliche, saure Substanz enthält. Beim Kochen der Lösung entweicht Ammoniak. Saures $2 C_4 H (NH_4) O_8$, $C_4 H_2 O_8 + 8 aq.$ Mellithsaures Kupferoxyd-Ammoniak wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Prismen.

Mellithsaures Kali. Neutrales $C_4 K_2 O_8 + 6 aq.$ Efflorescirende Krystalle. Saures $C_4 HKO_8 + 4 aq.$ Grosse, in Wasser leicht lösliche, durchsichtige Prismen, die beim Lösen von gleichen Aequivalenten des neutralen Salzes und Mellithsäure in Wasser sich bilden.

Eine Verbindung mit Salpeter, $4 C_4 HKO_8 \; NKO_6 + 6 aq.$ entsteht bei Behandlung des sauren Salzes mit Salpetersäure, oder indem man die concentrirte Lösung des neutralen Salzes so lange mit Salpetersäure versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht und diesen durch Erwärmen der Flüssigkeit löst; sie setzt sich dann beim Erkalten in schwer löslichen Prismen ab.

Mellithsaures Natron. Aus heisser concentrirter Lösung krystallisirt es in Nadeln mit 8 Aeq. Krystallwasser, bei freiwilliger Verdunstung der Lösung in grossen Krystallen mit 12 Aeq. Krystallwasser.

Mellithsaurer Baryt $C_4 Ba_2 O_8 + 2 aq.$ In concentrirten Lösungen des Ammoniaksalzes bringt Chlorbarium einen gelatinösen, bald sich in Blättchen verwandelnden Niederschlag hervor; aus verdünnten Lösungen und beim Vermischen der Mellithsäure mit Chlorbarium werden Nadeln erhalten.

Mellithsaurer Strontian. Weisser Niederschlag.

Mellithsaurer Kalk. Weisser Niederschlag, nach dem Trocknen aus seidenglänzenden Nadeln bestehend.

Mellithsaure Magnesia $\mathrm{C}_4 Mg_2 O_8 + 12$ aq. Wird heisse Mellithsäurelösung mit kohlensaurer Magnesia gesättigt, so scheiden sich Oeltropfen ab, die an der Luft krystallinisch werden; wird die Lösung mit Weingeist vermischt, so erhält man kleine Prismen mit 14 Aeq. Krystallwasser.

Mellithsaure Thonerde $\mathrm{C}_4 al_2 O_8 + 12$ aq. Sie findet sich in der Natur und ist unter dem Namen Honigstein bekannt. Durchscheinende, honiggelbe Krystalle, von 1,597 spec. Gew., die beim Reiben electrisch werden; in Salpetersäure sind sie löslich, von Alkalien werden sie unter Abscheidung der Thonerde zersetzt. — Mellithsaures Kali bringt in einer Alaunlösung einen krystallinischen Niederschlag hervor.

Mellithsaures Zinkoxyd $\mathrm{C}_4 Zn_2 O_8 + 10$ aq. Krystallinisches Pulver, in Wasser leicht löslich, beim Erwärmen der Lösung auf 60° sich zum Theil abscheidend; Weingeist bringt in der Lösung einen aus mikroscopischen Nadeln bestehenden Niederschlag hervor, der 6 Aeq. Krystallwasser enthält.

Mellithsaures Nickeloxyd $\mathrm{C}_4 Ni_2 O_8 + 16$ aq. Beim Sättigen der Säure mit kohlensaurem Nickeloxyd entsteht eine grüne, halbflüssige Masse, die an der Luft hart und glasig wird; in Wasser ist sie kaum, in Säuren leicht löslich.

Mellithsaures Kobaltoxyd $\mathrm{C}_4 Co_2 O_8 + 12$ aq. Braune, dickflüssige Masse, beim Lösen von kohlensaurem Kobaltoxyd in heisser Mellithsäure sich bildend; sie verwandelt sich beim Erkalten in ein krystallinisches Pulver, das sich aus der Lösung in kochendem Wasser beim Erkalten als rothes, aus mikroscopischen Prismen bestehendes Pulver absetzt.

Mellithsaures Eisenoxydul. Grünlich weisser Niederschlag, der beim Kochen seiner Lösung gelbes, basisches Salz $\mathrm{C}_4 Fe_2 O_8, 2\,Fe\,O + 6$ aq. absetzt.

Mellithsaures Eisenoxyd. Aus salpetersaurem Eisenoxyd fällt Mellithsäure ein isabellfarbenes Pulver.

Mellithsaures Manganoxydul $\mathrm{C}_4 Mn_2 O_8 + 12$ aq. Mellithsäure wird mit kohlensaurem Manganoxydul gesättigt; beim Erhitzen der Flüssigkeit fällt das Salz als weisses, aus mikroscopischen Nadeln bestehendes Pulver.

Mellithsaures Kupferoxyd. Neutrales $\mathrm{C}_4 Cu_2 O_8 + 8$ aq. Heisses essigsaures Kupferoxyd wird mit Mellithsäure gefällt; der flockige Niederschlag wird beim Auswaschen krystallinisch. Er löst sich in Ammoniak und beim Verdunsten der Lösung schiessen blaue Rhomboeder an, die an der Luft grün werden und Ammoniak verlieren. — Bei trockner Destillation des mellithsauren Kupferoxyds bilden sich Wasser, ein aus gelben, glänzenden Blättchen bestehendes Sublimat, weisse Dämpfe, die sich zu sternförmig gruppirten Nadeln condensiren und eine ölige Flüssigkeit; das Destillat löst sich zum Theil in heissem Wasser, woraus beim Erkalten gelbe Nadeln anschiessen. — Saures $\mathrm{C}_4 Cu_2 O_8$, $\mathrm{C}_4 Cu\,\mathrm{H}\,O_8 + 16$ aq. Beim Vermischen von essigsaurem Kupferoxyd und Mellithsäure in der Kälte bildet sich eine blaue Gallerte, die nach dem Auspressen weiss ist und beim Trocknen blau und krystallinisch wird; lässt man die Gallerte stehen, so bilden sich darin allmälig Krystalle aus. — Mellithsaures Kupferoxyd-Ammoniak $\mathrm{C}_4 Cu_2 O_8$, $\mathrm{C}_4 Cu (\mathrm{N\,H}_4) O_8 + 16$ aq. ist der blaue, aus mikroscopischen Prismen bestehende Niederschlag, den mellithsaures Ammoniak in Kupfervitriol hervorbringt.

Mellithsaures Bleioxyd $\mathrm{C}_4 Pb_2 O_8$. Mellithsaures Ammoniak wird in überschüssige Bleizuckerlösung getropft oder letztere mit Mellithsäure gefällt. Weisser Niederschlag.

Mellithsaures Silberoxyd $\mathrm{C}_4 Ag_2 O_8$. Weisser, glänzender Niederschlag, aus mikroscopischen, farblosen Tafeln bestehend. Er schwärzt sich bei 100° in Wasserstoffgas und entwickelt Wasser und scheint mellithsaures Silberoxydul zu enthalten. Mit Jod erhitzt entstehen Jodsilber und ein weisses, saures, in Wasser leicht lösliches krystallinisches Sublimat. — Mellithsaures Silberoxyd-Kali scheidet sich in kleinen Prismen aus einer Mischung von salpetersaurem Silberoxyd, mellithsaurem Kali und Salpetersäure ab.

Mellithsaures Quecksilberoxydul $C_4 Hg_2 O_8 + 4$ aq. Weisser, körniger Niederschlag.

Mellithsaures Quecksilberoxyd $C_4 Hg_2 O_8 + 4$ aq. Weisser, körniger Niederschlag.

§. 1372. Aethylmellithsäure. Nur das Barytsalz, $C_6 H_5 Ba O_8$, dieser Säure ist bekannt. — Man kocht noch etwas Schwefelsäure enthaltende Mellithsäure mit absolutem Alkohol in einem Apparat, der das Zurückfliessen der condensirten Dämpfe gestattet, sättigt mit Baryt und verdunstet das Filtrat im Vacuum. — Amorphe, gummige, in Wasser leicht lösliche Masse, die auf Wasser geworfen in rotirende Bewegung geräth, sich zum Theil bei 100° zersetzt und deren Lösung in Metallsalzen keine Niederschläge hervorbringt.

Wird Mellithsäure längere Zeit mit absolutem Alkohol gekocht und die Flüssigkeit abgedampft, so bleibt eine durchscheinende, amorphe Masse; Wasser lässt ein weisses Pulver ungelöst, das schmelzbar und in Alkohol löslich ist und mit Ammoniak eine krystallinische Verbindung bildet.

§. 1373. Mellimid, Paramid $C_4 H N O_4 \left(N \begin{cases} C_4 O_4 \\ H \end{cases}\right)$. Gepulvertes mellithsaures Ammoniak wird auf einer Porcellanschale unter häufigem Umrühren so lange auf 150°—160° erhitzt, als noch Geruch nach Ammoniak wahrnehmbar ist; der gelbe pulvrige Rückstand wird durch Wasser in ein weisses, unlösliches Pulver, Mellimid, und eine lösliche Substanz, euchronsaures Ammoniak, zerlegt. — Das Mellimid ist eine weisse, geruch- und geschmacklose Masse, die an der Luft gelb wird, sich nicht in Wasser, Alkohol, Salpetersäure und Königswasser löst, aber von heisser Schwefelsäure gelöst und durch Wasser wieder aus der Lösung gefällt wird, bei 200° sich noch nicht verändert, in höherer Temperatur verkohlt, Cyanammonium entwickelt und ein gelbes, krystallinisches und bläuliches, halbgeschmolzenes Sublimat giebt.

Bei anhaltendem Kochen mit Wasser, oder auf 200° mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, bildet sich saures mellithsaures Ammoniak:

$$\underset{\text{Mellimid}}{C_4 H N O_4} + 4 H O = \underset{\text{Saures mellithsaures Ammoniak.}}{C_4 H (N H_4) O_8}.$$

Alkalien lösen das Mellimid, und Salzsäure fällt es nach kurzer Zeit wieder aus der Lösung; lässt man diese aber längere Zeit stehen, so entwickelt sich Ammoniak und es scheint sich erst Euchronsäure zu bilden, die aber später in Mellithsäure übergeht.

Die ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelatinösen Niederschlag, der bei 150° gelb wird, bei 200° sich bräunt und Ammoniak und in noch höherer Temperatur Blausäure entwickelt. (Die Zusammensetzung der bei 150° getrockneten Verbindung ist vielleicht $C_4 (N H_3 Ag) N O_4$, der bei 200° getrockneten $C_4 Ag N O_4$.)

§. 1374. Euchronsäure $C_{12} H_4 N_2 O_{16}$ (?). Die Bildung dieser Verbindung kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\underset{\text{Saures mellithsaures Ammoniak}}{2 C_4 H (N H_4) O_8}, C_4 H_2 O_8 - 8 H O = \underset{\text{Euchronsäure.}}{C_{12} H_4 N_2 O_{16}}.$$

Die Lösung des euchronsauren Ammoniaks (§. 1371) in sehr wenig heissem Wasser wird mit Salzsäure oder Salpetersäure vermischt und die beim Erkalten sich als krystallinisches Pulver absetzende Euchronsäure aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Sehr kleine, sauer reagirende und in kaltem Wasser wenig lösliche Prismen. Bis 200° im zugeschmolzenen Rohr mit wenig Wasser erhitzt, entsteht saures mellithsaures Ammoniak.

Bringt man die Lösung der Euchronsäure auf metallisches Zink, so setzt sich darauf eine Substanz von schön blauer Farbe, Euchron genannt, ab; man kann sie vom Zink durch Eintauchen desselben in verdünnte Salzsäure ablösen; sie bildet dann eine schwarze, zinkfreie Masse, welche bei der geringsten Erwärmung weiss und wieder in Euchronsäure verwandelt wird, und mit Kali oder Ammoniak purpurfarbene, an der Luft sich entfärbende Lösungen bildet.

Wird Euchronsäure mit Eisenchlorür vermischt und die Lösung mit Kali gefällt, so entsteht ein violetter Niederschlag.

Euchronsaures Ammoniak $C_{12} H_2 (N H_4)_2 N_2 O_{16}$. Weisse, kaum krystallinische Krusten.

Euchronsaurer Baryt. Gelber, pulvriger Niederschlag.

Euchronsaures Bleioxyd. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Euchronsaures Silberoxyd $C_{12} Ag_4 N_2 O_{16}$. Die kochende Lösung der Euchronsäure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen schwefelgelben Niederschlag.

§. 1375. Pyromellithsäure $C_{10} H_4 O_{16} + 4$ aq. (?) Mellithsäure wird bei möglichst niedriger Temperatur in einer Retorte destillirt; es entwickeln sich Kohlensäure und etwas Kohlenoxyd, Wasser und ein krystallinisch erstarrendes Oel und in der Retorte bleibt Kohle; das Destillat wird in das Natronsalz verwandelt, dieses durch Krystallisation gereinigt und mit Salzsäure zersetzt. — Man kann zur Darstellung der Pyromellithsäure auch ein mellithsaures Salz mit concentrirter Schwefelsäure destilliren. — In kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und in Alkohol leicht lösliche Prismen, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren, in höherer Temperatur schmelzen und unter theilweiser Zersetzung sublimiren. Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Königswasser können mit der Säure ohne Zersetzung gekocht werden.

Die wässrige Lösung wird nur von Bleizucker gefällt.

Nach obiger Formel ist die Pyromellithsäure vierbasisch.

Die pyromellithsauren Alkalien sind krystallisirbare, in Wasser leicht, in starkem Weingeist unlösliche Salze.

Pyromellithsaurer Baryt. Weisser Niederschlag.

Pyromellithsaurer Kalk. Weisser, krystallinischer Niederschlag, beim Erwärmen einer Mischung von pyromellithsaurem Alkali und Chlorcalcium sich bildend.

Pyromellithsaures Zinkoxyd ist ebenfalls ein in der Wärme entstehender, krystallinischer Niederschlag.

Pyromellithsaures Nickeloxyd und Kobaltoxyd bilden kleine, grüne oder rothe, lösliche Krystalle.

Pyromellithsaures Eisenoxyd. Gelblich brauner Niederschlag.

Pyromellithsaures Bleioxyd $C_{10}H_2Pb_4O_{16} + 2$ aq. Weisser, krystallinischer Niederschlag.

Pyromellithsaures Silberoxyd $C_{10}H_2Ag_4O_{16}$. Weisser, krystallinischer Niederschlag.

Euxanthinsäure (Euxanthin) $C_{21}H_{18}O_{22}$.

§. 1376. Aus Indien wird unter dem Namen Purree ein gelber Farbestoff in den Handel gebracht, von dem man vermuthet, dass er thierischen Ursprungs ist. Der wesentliche Bestandtheil desselben ist euxanthinsaure Magnesia. — Man befreit den Farbstoff durch Kochen mit Wasser von fremden Beimengungen und löst den Rückstand in heisser verdünnter Salzsäure, woraus beim Erkalten gelbe, sternförmig vereinigte Nadeln der Euxanthinsäure anschiessen. — Sie ist wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser, leicht in kochendem Alkohol löslich; die aus Weingeist krystallisirte Säure enthält 2 Aeq., die aus dem Ammoniaksalz mit Salzsäure abgeschiedene Säure 6 Aeq. Krystallwasser.

Bei 130° entweicht das Krystallwasser, bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt die Säure und giebt ein Sublimat von Euxanthon:

$$\underset{\text{Euxanthinsäure}}{C_{21}H_{18}O_{22}} = \underset{\text{Euxanthon.}}{C_{20}H_{12}O_{12}} + CO_4 + 6\,HO$$

Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe und nach einiger Zeit scheidet sich Euxanthon ab, während eine eigenthümliche Säure in Lösung bleibt.

Salzsäuregas durch die heisse weingeistige Lösung geleitet, veranlasst ebenfalls die Bildung von Euxanthon.

Salpetersäure verwandelt sie in der Kälte in Nitreuxanthinsäure, in der Wärme entsteht erst Oxalsäure und eine andere Nitrosäure, zuletzt Oxypikrinsäure (§. 1006).

Chlor und Brom bilden mit der Euxanthinsäure Substitutionsprodukte.

Die Euxanthinsäure ist einbasisch.

Die Alkalisalze werden durch Behandlung der sauren kohlensauren Alkalien mit der erwärmten Säurelösung dargestellt.

Euxanthinsaures Ammoniak $C_{21}H_{17}(NH_4)O_{22}$. Kleine, glänzende, gelbe Blättchen; die Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge.

Euxanthinsaures Kali $C_{21}H_{17}KO_{22}$. Gelbe Blättchen.

Euxanthinsaurer Baryt und Kalk sind gelbe, gelatinöse Niederschläge.

Euxanthinsaure Magnesia. Euxanthinsaures Ammoniak wird nicht von Magnesiasalzen gefällt. Verdunstet man aber eine Mischung von euxanthinsaurem Ammoniak, dem etwas Ammoniak zugefügt ist, und schwefelsaurer Magnesia, die man mit Salmiak versetzt hat, so bildet sich eine gelbe Gallerte, welche sich bald in kleine glänzende Nadeln umsetzt; diese sind eine basische Verbindung.

Das Zink-, Nickel-, Eisen-, Mangan- Blei- und Silbersalz sind Niederschläge.

§. 1377. Bichloreuxanthinsäure $\mathrm{C_{21}\,H_{16}\,Cl_2\,O_{22}}$. Chlor wird durch Wasser geleitet, worin Euxanthinsäure vertheilt ist, bis sich diese in eine flockige Substanz verwandelt hat. — Aus kochendem Alkohol krystallisirt die Bichloreuxanthinsäure in gelben Blättchen, die sich nicht in Wasser lösen. — Mit kaustischem Ammoniak entsteht eine gelbe Lösung, die mit den kohlensauren Alkalien und allen Metallsalzen gelatinöse Niederschläge giebt. — Concentrirte Schwefelsäure löst diese Säure, Wasser fällt aus der Lösung Trichloreuxanthon, während eine eigenthümliche Säure gelöst bleibt.

§. 1378. Bibromeuxanthinsäure $\mathrm{C_{21}\,H_{16}\,Br_2\,O_{22}}$. Brom lässt man auf in Wasser vertheilte Euxanthinsäure wirken und das gebildete gelbe Pulver aus kochendem Alkohol krystallisiren. — Goldgelbe, mikroscopische Nadeln, kaum in kaltem Wasser und Alkohol, wenig in kochendem Alkohol löslich; beim Erkalten scheidet sich aus letzteren nur ein Theil in Krystallen ab, der Rest wird beim Verdunsten der Mutterlauge als amorphe Masse erhalten.

Gegen Ammoniak, kohlensaure Alkalien und Metallsalze verhält sich die Bibromeuxanthinsäure wie die entsprechende Chlorverbindung.

§. 1379. Nitreuxanthinsäure $\mathrm{C_{21}\,H_{17}\,(N\,O_4)\,O_{22}}$. Euxanthinsäure lässt man in der Kälte 24 Stunden mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. übergossen stehen und krystallisirt das Product aus kochendem Alkohol um. — Gelbes, krystallinisches Pulver, in Wasser und Weingeist wenig, in Alkalien mit gelber Farbe löslich.

Die Salze verpuffen beim Erhitzen.

Das Ammoniaksalz und Kalisalz scheiden sich beim Erkalten der concentrirten Lösung als Gallerte ab, welche aber allmälig krystallinisch wird.

Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit fast allen Metallsalzen gelbe, gelatinöse Niederschläge.

Das Bleisalz $\mathrm{C_{21}\,H_{16}\,Pb\,(N\,O_4)\,O_{22},\ Pb\,H\,O_2}$ ist nach dem Trocknen ein röthliches Pulver.

Wird die Euxanthinsäure mit Salpetersäure erwärmt, so tritt bald heftige Reaction ein und nach dem Erkalten setzen sich gelbe, krystallinische Körner einer eigenthümlichen Säure, der Coccinonsäure, ab, die mit den Alkalien scharlachroth gefärbte Salze bildet.

§. 1380. Euxanthon $\mathrm{C_{20}\,H_{12}\,O_{12}}$. Euxanthinsäure wird auf 160° —180° erhitzt; sie beginnt zu schmelzen und ist nach einigen Minuten fast vollständig in Euxanthon verwandelt; man zieht die noch unzersetzte Säure mit Ammoniak aus und krystallisirt den Rückstand aus Weingeist um. — Das Euxanthon entsteht auch beim Erhitzen von Euxanthinsäure mit concentrirter Schwefelsäure; fällt man es mit Wasser, so bleibt eine schwefelhaltige Säure in Lösung, die man Hamathionsäure genannt hat. Sie wird in das Barytsalz verwandelt, die Lösung desselben mit basisch essigsaurem Bleioxyd ausgefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt; beim Verdunsten des Filtrats bleibt die Hamathionsäure als nicht krystallisirbarer Syrup zurück.

Das Euxanthon ist wenig in kaltem Wasser, Weingeist und Aether, leicht in kochendem Weingeist löslich und krystallisirt daraus in gelben Nadeln oder Blättchen; bei vorsichtigem Erhitzen kann es unzersetzt

sublimirt werden. — Salpetersäure scheint anfangs nicht einzuwirken, nach einiger Zeit entwickeln sich rothe Dämpfe und ein gelbes Krystallpulver (Porphyrsäure) wird gefällt. In Ammoniak und Kali löst es sich mit gelber Farbe, beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung scheidet es sich unverändert wieder ab. Die weingeistige Lösung giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen gelben Niederschlag.

Trichloreuxanthon $\Theta_{20} H_9 Cl_3 O_{12}$. Kleine, gelbe, federförmige Krystalle, beim Lösen der Bichloreuxanthinsäure in concentrirter Schwefelsäure sich bildend.

Tribromeuxanthon ist ein gelbes Pulver.

§. 1381. Porphyrsäure $\Theta_{10} H_4 (N O_4)_2 O_6$ (?). Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Euxanthon.

Aus kochendem Alkohol schiesst sie in kleinen gelbrothen Krystallen an, die in kaltem Alkohol und angesäuertem Wasser nicht, in reinem Wasser etwas löslich sind.

Die Salze explodiren beim Erhitzen.

Das Ammoniaksalz $\Theta_{10} H_3 (N H_4) (N O_4)_2 O_6$ ist blutroth, wenig löslich in Wasser, unlöslich in kohlensaurem Ammoniak, verliert bei 130° Ammoniak und schiesst dann aus heisser, wässriger Lösung in andern, hellrothen Krystallen an.

Das Baryt-, Kalk-, Kupfer-, Blei- und Silbersalz sind rothe Niederschläge.

Bei längerer Einwirkung der Salpetersäure auf Euxanthon soll eine andere Säure, die Oxyporphyrsäure, entstehen, deren rothes Ammoniaksalz leicht löslich in kohlensaurem Ammoniak ist; übrigens scheint sich die Säure von der Porphyrsäure in der Zusammensetzung kaum zu unterscheiden.

Die letzten aus Salpetersäure und Euxanthon entstehenden Producte sind Oxypikrinsäure und Oxalsäure.

Carminsäure $\Theta_{14} H_{14} O_{16}$.

§. 1382. Sie ist der färbende Bestandtheil der Cochenille. 1 Thl. Cochenille wird mit 40 Thl. Wasser gekocht, der Auszug mit schwach angesäuerter Bleizuckerlösung gefällt und der Niederschlag so lange gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr durch Sublimat getrübt wird und dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die vom Schwefelblei erhaltene rothe Flüssigkeit wird zum zweiten Male mit Blei gefällt und der Niederschlag wieder mit Schwefelwasserstoff zerlegt; das Filtrat dampft man unter 38° und zuletzt im Vacuum ein, löst $^7/_8$ des rothen Rückstandes in kochendem absoluten Alkohol, $^1/_8$ in Wasser, fällt diese Lösung mit Bleizucker und digerirt den Niederschlag mit jener alkoholischen Lösung, welche dann mit Aether vermischt, vom entstandenen Niederschlage abgegossen und verdunstet wird; den Rückstand trocknet man im Vacuum. — Purpurbraune, amorphe Masse, zerreiblich und ein rothes Pulver gebend, leicht löslich in Wasser, Alkohol, einem Gemisch von Alkohol und Aether, aber wenig in reinem Aether; sie kann bis 136° ohne Zersetzung erhitzt werden, entwickelt aber in höherer Temperatur ein saures Liquidum, bläht sich dann auf und stösst geringe Mengen rother

Dämpfe aus. — Von Salzsäure und Schwefelsäure wird die Carminsäure unzersetzt gelöst, Salpetersäure zersetzt sie in Oxalsäure und Nitrococcussäure; Chlor, Brom und Jod greifen sie rasch an.

Die wässrige, schwach sauer reagirende Lösung wird von den Alkalien purpurn gefärbt, von alkalischen Erden purpurn gefällt, schwefelsaure Thonerde bringt erst nach Zusatz von Ammoniak einen carmoisinrothen Niederschlag hervor, Zink-, Blei-, Kupfer- und Silberlösung erzeugen purpurfarbene Niederschläge, der Silberniederschlag wird bald reducirt. Die weingeistige Lösung der Carminsäure giebt mit den Alkalien einen purpurfarbenen Niederschlag.

Carminsaures Kupferoxyd $C_{14}H_{13}CuO_{16} + aq$. Essigsaures Kupferoxyd bringt in der wässrigen, mit etwas Essigsäure vermischten Lösung der Carminsäure einen rothen, nach dem Trocknen bronzefarbenen Niederschlag von dieser Zusammensetzung hervor.

§. 1383. Nitrococcussäure $C_8 H_5 (NO_4)_3 O_6 + 2 aq$. Carminsäure wird in der Wärme mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. behandelt, der nach beendigter Reaction entstandene Krystallbrei von Nitrococcussäure und Oxalsäure in kochendem Wasser gelöst, mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat verdunstet; es scheidet sich zuerst Oxalsäure, später Nitrococcussäure ab. — Gelbe, rhombische Tafeln, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und die Haut gelb färbend. — Schwefelammonium zersetzt die Säure.

Die Salze der Nitrococcussäure sind löslich in Wasser, meistens auch in Alkohol und detoniren beim Erhitzen.

Nitrococcussaures Ammoniak $C_8H_3(NH_4)_2(NO_4)_3O_6 + aq$. Durch die ätherische Lösung der Säure wird Ammoniakgas geleitet, woraus sich bald Nadeln des Salzes absetzen.

Nitrococcussaures Kali $C_8 H_3 K_2 (NO_4)_3 O_6$. Gelbe Krystalle, leicht in Wasser, wenig in Alkohol, nicht in Aether löslich.

Nitrococcussaurer Baryt $C_8 H_3 Ba_2 (NO_4)_3 O_6 + 2 aq$. Gelbe, in Alkohol unlösliche Krystalle.

Nitrococcussaures Kupferoxyd. Grüne Nadeln.

Nitrococcussaures Silberoxyd $C_8 H_3 Ag_2 (NO_4)_3 O_6$. Kohlensaure Silberoxyd wird in der Kälte in der Säure gelöst und die Lösung im Vacuum verdunstet. Gelbe, in Alkohol lösliche Nadeln.

Gentianasäure (Gentianin) $C_{14} H_{10} O_{10}$.

§. 1384. Sie ist in der Wurzel von Gentiana lutea enthalten. — Die gepulverte Wurzel wird mit kaltem Wasser behandelt, wieder getrocknet und darauf mit starkem Alkohol ausgezogen; vom Auszug wird der Weingeist abdestillirt, der harzige Rückstand mit Wasser, darauf mit Aether behandelt und zuletzt wieder aus Alkohol umkrystallisirt, welches noch einigemal wiederholt wird. — Hellgelbe, geschmacklose, feine Nadeln, wenig in Wasser, mehr in Aether, am leichtesten in kochendem Alkohol löslich, bei 200° noch

nicht zersetzt werdend, bei 300° — 340° zum Theil sublimirend, zum Theil verkohlend.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Gentianasäure mit gelber Farbe, verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure sind ohne Einwirkung; reine concentrirte Salpetersäure löst sie mit gelber Farbe und Wasser fällt aus der Lösung ein grünes Pulver (Nitrogentianasäure?), das von Alkalien kirschroth gefärbt wird; rauchende Salpetersäure verwandelt sie in gelbe, krystallisirende Substanzen. —

Chlor fällt aus der alkoholischen Lösung gelbe, chlorhaltige Flocken.

Die Gentianasäure reagirt nicht auf Lackmus, zersetzt aber die kohlensauren Alkalien und löst sich darin mit goldgelber Farbe.

Gentianasaures Kali. Goldgelbe, sternförmig vereinigte, in Alkohol lösliche Nadeln.

Gentianasaures Natron gleicht dem Kalisalze.

Gentianasaurer Baryt. Flockiger, orangefarbener Niederschlag.

Gentianasaures Bleioxyd ($C_{14} H_8 Pb_2 O_{10} + 2 Pb H O_2$). Orangefarbener Niederschlag.

Santonsäure (Santonin) $C_{15} H_{18} O_6$.

§. 1385. In dem Wurmsamen, d. i. den unaufgeschlossenen Blüthenknospen von Artemisia santonica, ist diese Substanz enthalten. — Den mit etwas Kalk vermischten Samen kocht man mit Weingeist aus, entfernt den Weingeist, versetzt den Rückstand mit Essigsäure und reinigt den Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Weingeist. — Oder man zieht den Wurmsamen mit kochender Kalkmilch aus, concentrirt den Auszug und säuert mit Salzsäure schwach an; der Niederschlag wird aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Farblose, am Lichte gelb werdende Prismen, die geruchlos sind und in weingeistiger Lösung bitter schmecken, sich leicht in Weingeist, weniger in Aether und kaum in Wasser lösen, bei 136° schmelzen und in geringen Mengen sublimirt werden können.

In concentrirter Schwefelsäure ist die Santonsäure unzersetzt löslich; von rauchender Salpetersäure wird sie gleichfalls gelöst; verdünnte kochende Salpetersäure führt sie in eine krystallisirbare, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Säure über, vielleicht Bernsteinsäure.

Wird Santoninsäure in der Wärme in Salzsäure und etwas Alkohol gelöst und chlorsaures Kali zugefügt, so entsteht Bichlorsantoninsäure $C_{15} H_{16} Cl_2 O_6$, die aus absolutem Alkohol krystallisirt. — Brom bildet ebenfalls ein krystallisirbares Product.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat wird die Santoninsäure unter Gasentwickelung in Ameisensäure, Propionsäure und wahrscheinlich Essigsäure verwandelt.

Bei Digestion des Santonins mit Alkohol und Metalloxyden entsteht eine bald verschwindende carmoisinrothe Färbung.

Die Verbindungen der Santonsäure mit Basen werden schon beim Kochen mit Wasser zersetzt.

Die Kaliverbindung ist eine gummige Masse.

Die Natronverbindung $C_{15}H_{18}O_6$, $NaHO_2$ + 7 aq. (?) entsteht bei Digestion der weingeistigen Santoninsäurelösung mit kohlensaurem Natron; man verdampft die Lösung unter 30° zur Trockne, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und überlässt diese Lösung der freiwilligen Verdunstung; aus Alkohol krystallisirt die Natronverbindung in feinen Nadeln, aus wenig Wasser in grossen rhombischen Prismen.

Die Barytverbindung $C_{15}H_{18}O_6$, $BaHO_2$ + 2 aq. bildet weisse Krusten.

Die Kalkverbindung $C_{15}H_{18}O_6$, $CaHO_2$ krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln.

Die Bleiverbindung $C_{15}H_{18}O_6$, PbO (?) wird durch Vermischen der weingeistigen Santoninlösung mit Bleizucker und Verdunsten des Filtrats bei 30°—40° in Warzen, die aus kleinen Nadeln zusammengesetzt sind, erhalten.

Veratrinsäure $C_9H_{10}O_8$.

§. 1386. Sie kommt im Sabadillsamen vor. — Die Samen werden mit Weingeist und etwas Schwefelsäure ausgezogen, mit Kalk aus der Lösung das Veratrin gefällt, vom Filtrat der Alkohol abdestillirt und Salzsäure zum Rückstande gesetzt; die beim Erkalten auskrystallisirende Veratrinsäure wird aus Weingeist umkrystallisirt. — Vierseitige Nadeln, nicht in Aether, wenig in kaltem Wasser, leichter in kochendem Wasser und in Alkohol löslich, bei 100° matt werdend, in höherer Temperatur schmelzend und unzersetzt sublimirend. — Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure wirken wenig auf die Veratrinsäure ein.

Die veratrinsauren Alkalien sind krystallisirbar und leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Das Bleisalz ist unlöslich.

Das Silbersalz $C_9H_9AgO_8$ ist ein weisser Niederschlag.

Veratrinsäure-Aethyläther $C_9H_9(C_2H_5)O_8$. Die weingeistige und erwärmte Lösung der Veratrinsäure wird mit Salzsäuregas behandelt und nach Entfernung des Chloräthyls durch Erwärmen mit Wasser der Aether gefällt. — Strahlig krystallinische, zerreibliche Masse, fast ohne Geruch, schon bei 42° unter Wasser schmelzend, kaum in Wasser, leicht in Weingeist löslich und daraus in glänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln anschiessend.

§. 1387. Sabadillsäure. Diese Säure ist in dem Oele enthalten, welches dem Sabadillsamen durch Aether entzogen wird; man verseift es, zersetzt die Seife mit Weinsäure und destillirt; das Destillat wird mit Baryt neutralisirt, zur Trockne verdunstet und wieder mit concentrirter Phosphorsäure de-

stillirt. — Die Sabadillsäure sublimirt in weissen Nadeln, die der Buttersäure ähnlich riechen, sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen, bei 20° schmelzen und schon in etwas höherer Temperatur sublimiren. Mit den Basen bildet sie eigenthümlich riechende Salze.

§. 1388. Crotonsäure. Sie findet sich im Crotonöl, welches dem Samen von Croton Tiglium mit Aether oder Weingeist entzogen wird. — Das Oel wird verseift und die mit Weinsäure zersetzte Seife der Destillation unterworfen; das Destillat sättigt man mit Baryt, verdunstet zur Trockne und destillirt das Barytsalz mit concentrirter Phosphorsäure, wobei für gute Kühlung der Vorlage Sorge getragen werden muss. — Die Crotonsäure ist ölig, erstarrt bei 5° und verbreitet schon bei dieser Temperatur die Augen und Nase stark reizende Dämpfe, schmeckt scharf und wirkt giftig. — Die Salze sind geruchlos.

Das Kalisalz krystallisirt in Prismen. —

Das Barytsalz bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle. —

Das Magnesiasalz ist körnig und schwer löslich. — Viele Metallsalze geben mit crotonsaurem Ammoniak Niederschläge.

§. 1389. Nelkensäure (Eugensäure) $C_{10} H_{12} O_4$. Sie kommt in dem Nelkenöl (den Blüthenknospen von Caryophyllus aromaticus) und in dem ceylonischen Zimmtblätteröl vor. In beiden Oelen ist ausserdem noch ein Kohlenwasserstoff $C_{10} H_{16}$ enthalten. — Beim Vermischen des rohen Oels mit Kalioder Natronlauge scheidet sich ein Krystallbrei aus, den man nach dem Verdünnen mit Wasser destillirt, um den Kohlenwasserstoff zu entfernen und darauf mit einer Mineralsäure zersetzt; die ölige Nelkensäure wird durch Destillation gereinigt. — Sie ist ein farbloses Liquidum, schmeckt brennend, riecht nach Gewürznelken, besitzt ein spec. Gewicht von 1,076 und siedet bei 242°; an der Luft verharzt sie bald und muss deshalb im Kohlensäurestrome destillirt werden.

Die Nelkensäure röthet Lackmus und einige ihrer Salze krystallisiren.

Nelkensaures Ammoniak $C_{10} H_{11} (N H_4) O_4$. Die Säure verwandelt sich mit trocknem Ammoniakgas in eine Krystallmasse; beim Vermischen mit wässrigem Ammoniak setsen sich körnige Krystalle ab.

Nelkensaures Kali scheidet sich beim Verdunsten der weingeistigen Lösung in Krystallen ab.

Nelkensaures Natron besteht aus seidenglänzenden, warzenförmig vereinigten Nadeln.

Nelkensaurer Baryt, $C_{10} H_{11} Ba O_4$, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln.

Das Strontian- und Kalksalz krystallisiren gleichfalls.

Das Magnesiasalz ist amorph und unlöslich im Wasser.

Die löslichen nelkensauren Salze geben mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen gelblichen, mit Kupfervitriol einen blauen oder grünen Niederschlag.

Aus dem über Gewürznelken destillirten Wasser setzt sich ein indifferenter Stoff, das Eugenin, in perlmutterglänzenden Blättchen ab. Er besitzt mit der Nelkensäure gleiche Zusammensetzung, riecht schwach nach Nelkenöl, löst sich in allen Verhältnissen in Weingeist und Aether und wird, wie die Nelkensäure, von Salpetersäure blutroth gefärbt.

§. 1390. Anacardsäure $C_{22} H_{32} O_7$. (?) Sie findet sich zugleich mit dem Cardol in den Anacardfrüchten. — Der ätherische Auszug der Früchte wird verdunstet, der Rückstand nach dem Waschen mit Wasser in Alkohol gelöst und mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat digerirt, den Bleiniederschlag zerlegt man mit Schwefelammonium, versetzt die abgegossene Lösung des anacardsauren

Ammoniaks mit verdünnter Schwefelsäure, wäscht die abgeschiedene Anacardsäure mit Wasser und löst sie in Weingeist. — Weisse krystallinische, bei 26° schmelzende Masse, ohne Geruch und aromatisch und brennend schmeckend, leicht in Alkohol und Aether löslich, an der Luft flüssig werdend und ranzigen Geruch annehmend, bei 100° eigenthümlich riechend, über 200° sich zersetzend und ein farbloses Oel liefernd. Concentrirte Schwefelsäure löst die Anacardsäure unzersetzt, beim Kochen mit Salpetersäure entstehen feste und flüssige Producte.

Das Ammoniaksalz bildet sich bei Lösung der Anacardsäure in Ammoniak und wird durch Salmiak als Coagulum abgeschieden; beim Verdunsten der Lösung entweicht Ammoniak.

Saures anacardsaures Kali wird durch Lösen der Säure in Kalilauge, Behandlung der Lösung mit Kohlensäure, Verdunstung zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Aether erhalten; die ätherische Lösung hinterlässt es beim Verdunsten als weisse, amorphe Masse.

Anacardsaurer Baryt ist ein weisser Niederschlag.

Anacardsaurer Kalk wird durch Ammoniak aus einer Mischung von Chlorcalcium und weingeistiger Anacardsäurelösung bald körnig, bald gelatinös gefällt.

Anacardsaures Bleioxyd $C_{22}H_{30}Pb_2O_7$. (?) Aus kleinen mikroscopischen Kügelchen bestehender Niederschlag, welcher beim Vermischen kochender alkoholischer Lösungen von Bleizucker und Anacardsäure sich bildet. — Zuweilen scheidet sich ein Doppelsalz von essigsaurem und saurem anacardsaurem Bleioxyd in Blättchen aus.

Anacardsaures Silberoxyd $C_{22}H_{31}AgO_7$. (?) Weisser, pulveriger Niederschlag, in Alkohol, besonders bei Gegenwart einer Säure löslich.

§. 1391. Cardol $C_{21}H_{31}O_4$. (?) Es ist in der Flüssigkeit enthalten, aus welcher sich das anacardsaure Bleioxyd abgeschieden hat; man verdunstet den Alkohol, fügt zum Rückstande bis zu eintretender Trübung Wasser, fällt mit Bleizucker und basisch essigsaurem Bleioxyd bis zur Entfärbung aus und entfernt mit Schwefelsäure aus dem letzten Niederschlage das Blei. — Das Cardol ist ein gelbliches, leicht veränderliches Oel, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, ohne Reaction auf Pflanzenfarben und sich in der Hitze zersetzend. Es wirkt stark blasenziehend. Es fällt nicht neutrales, aber basisch essigsaures Bleioxyd, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, scheint mit Salpetersäure dieselben Producte, wie die Anacardsäure zu geben und wird von concentrirter Kalilauge in eine gelbliche, sich lösende Masse verwandelt; diese Lösung röthet sich an der Luft und fällt die meisten Metallsalze roth oder violett.

§. 1392. Digitalinsäure. Sie findet sich in der Digitalis purpurea. Der wässrige, eingedickte Auszug der Blätter wird mit starkem Weingeist vermischt, die weingeistige Lösung verdunstet und aus dem Rückstande mit kochendem Aether Digitalin und Digitalinsäure ausgezogen; durch Schütteln mit Baryt fällt man aus der Lösung digitalinsauren Baryt, den man mit nur so viel verdünnter Schwefelsäure behandelt, dass noch Barytsalz unzersetzt bleibt, verdampft das Filtrat bei Luftabschluss, fällt mit starkem Alkohol den noch unzersetzten digitalinsauren Baryt und lässt endlich das Filtrat im Vacuum verdampfen. — Die Digitalinsäure krystallisirt in eigenthümlich riechenden, sauer reagirenden Nadeln, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt beim Erwärmen und zersetzt sich dabei. — Die Lösung färbt sich an der Luft. — Sie zersetzt die kohlensauren Salze und bildet Salze, die sich an der Luft leicht verändern. — Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich und krystallisirbar. Die Metallsalze sind meistens unlösliche Niederschläge.

In den Blättern der Digitalis purpurea ist noch eine fette Säure enthalten, die Digitoleinsäure. Der wässrige Auszug der Blätter wird mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit kohlensaurem Natron zersetzt und die vom kohlensauren Bleioxyd filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure vermischt; den Niederschlag

löst man in kochendem Weingeist, aus dem beim Erkalten die Digitoleinsäure krystallisirt. — Feine, grün gefärbte Nadeln, scharf schmeckend und aromatisch riechend, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich; sie zersetzt die kohlensauren Salze. — Die digitoleinsauren Salze sind gelb, die der Alkalien löslich in Wasser, die übrigen Niederschläge.

§. 1393. Achilleasäure. Kommt in Achillea millefolium vor. Der wässrige Auszug wird mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt; man entfärbt die Lösung mit Thierkohle, fällt wieder mit Bleizucker und zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung erhält man farblose Prismen, die sich in 2 Theilen Wasser lösen und deren Lösung basisch essigsaures Bleioxyd fällt. Das Kali-, Natron- und Kalksalz sind leicht löslich und krystallisirbar.

§. 1394. Kramersäure. Sie kommt in der Ratanhiawurzel (Krameria triandria) vor. Der heisse wässrige Auszug wird mit Leim vom Gerbstoff befreit, mit Kreide gesättigt, die eingedampfte Lösung des kramersauren Kalks mit kohlensaurem Kali zerlegt und aus dem Kalisalz mit Bleizucker das Bleisalz gefällt, welches man mit Schwefelwasserstoff zersetzt. — Die Kramersäure krystallisirt schwierig aus der zum Syrup verdunsteten Lösung, schmeckt sauer und ist nicht flüchtig. — Das Ammoniak-, Kali- und Natronsalz krystallisiren leicht, das Barytsalz besteht aus mikroscopischen Nadeln, die sich in 600 Theilen kochendem Wasser lösen und deren Lösung durch Schwefelsäure nicht zersetzt werden soll, sondern die Kramersäure soll vielmehr dem schwefelsauren Baryt den Baryt entziehen (?). Das Kalksalz krystallisirt in schwer löslichen kleinen Nadeln.

§. 1395. Ipecacuanhasäure $C_{14}H_{18}O_{14}$ (?). Findet sich in der Wurzel von Cephaelis Ipecacuanha. Die Wurzel wird mit kochendem Weingeist extrahirt, der Auszug mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag mit Essigsäure behandelt und aus der essigsauren Lösung wieder mit ammoniakalischem essigsaurem Bleioxyd das ipecacuanhasaure Bleisalz gefällt; dieses vertheilt man in Aether und zerlegt es mit Schwefelwasserstoff. — Beim Verdunsten des Aethers in einer Kohlensäureatmosphäre bleibt eine rothbraune amorphe Masse, die auch in Alkohol und Wasser leicht löslich ist, und deren Lösung mit Eisenoxydsalzen einen grünen Niederschlag giebt; die alkalische Lösung absorbirt aus der Luft Sauerstoff.

§. 1396. Igasursäure. Sie findet sich in den Ignatiusbohnen und in den Brechnüssen. — Der mit schwachem Weingeist bereitete Auszug dieser Stoffe wird nach Entfernung des Weingeistes mit Magnesia versetzt, der Niederschlag wieder mit Weingeist zur Entziehung der Alkaloide ausgekocht und dann mit einer grossen Menge Wasser in der Wärme behandelt; man fällt die eingedampfte Lösung der Igasursauren Magnesia mit Bleizucker, zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und verdunstet das Filtrat vom Schwefelblei zum Syrup, woraus sich kleine körnige Krystalle der Igasursäure abscheiden. Die Säure und ihre Salze sind löslich in Wasser und Weingeist, die Lösung der Säure fällt essigsaures Bleioxyd. Das Baryt-, Kalk- und Zinksalz sind nicht krystallisirbar.

§. 1397. Columbinsäure. Der weingeistige Auszug der Columbowurzel wird mit Kalkmilch behandelt und mit Salzsäure die Columbinsäure aus dieser Lösung in weissen, nicht krystallinischen Flocken gefällt; sie sind leicht in Alkohol, wenig in Aether und Wasser löslich; die weingeistige Lösung giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag.

§. 1398. Bebeerusäure. In der Rinde von Nectandra Rodiei ist diese Säure in Verbindung mit zwei Alkaloiden. Die Rinde zieht man mit ver-

dünnter Essigsäure aus, fällt mit Ammoniak die Alkaloide und aus dem Filtrat mit Bleizucker die Bebeerusäure; den Bleiniederschlag zerlegt man mit Schwefelwasserstoff, verdunstet das Filtrat über Schwefelsäure, zieht den Rückstand mit Aether aus und lässt die ätherische Lösung verdunsten. Es bleibt die Bebeerusäure als weisse, krystallinische Masse, die an der Luft zerfliesst, etwas über 200° schmilzt und in Nadeln sublimirt. Mit Kali und Natron bildet sie zerfliessliche, mit den alkalischen Erden schwer lösliche Verbindungen.

§. 1399. Hederinsäure. Sie kommt in den Körnern des Epheus (Hedera Helix) vor; diese zieht man erst mit Aether, dann mit kochendem Weingeist aus und verdunstet den weingeistigen Auszug; es scheidet sich die Säure in farblosen, in Wasser und Aether unlöslichen Blättchen ab, die geruchlos sind, aber scharf schmecken, sich in höherer Temperatur zersetzen, mit concentrirter Schwefelsäure sich purpurn färben, die kohlensauren Salze zersetzen und mit den Basen gelatinöse, meistens in Wasser unlösliche, in Weingeist lösliche Verbindungen eingehen.

§. 1400. Pipitzahoinsäure $C_{15} H_{20} O_6$. In einer von den Eingebornen in Mexico zum Purgiren gebrauchten Wurzel (Raiz del Pipitzahuac) ist diese Säure enthalten. Sie krystallisirt aus Weingeist in Büscheln von blättrigen Krystallen, aus Aether in kleinen, glänzenden Tafeln, ist goldfarben, in Wasser fast unlöslich und wird aus der Lösung in Alkohol und Aether durch Wasser gefällt; sie schmilzt bei 100° zu einer rothen Flüssigkeit und verflüchtigt sich über 100°. Alkalien und alkalische Erden färben die Lösung purpurn. Das Kupfersalz $C_{15} H_{19} Cu O_6$ krystallisirt nicht, ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Gallensäuren.

Glycocholsäure (Cholsäure) $C_{26} H_{43} N O_{12}$.

§. 1401. Das Natronsalz dieser Säure macht den Hauptbestandtheil der Ochsengalle aus. —

Frische Galle wird mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Weingeist ausgekocht, das heisse Filtrat mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das auf einem Filtrat gesammelte Schwefelblei so lange mit Wasser gewaschen, bis dadurch eine Trübung in dem weingeistigen Filtrat hervorgebracht wird; nach 12 Stunden hat sich die Glycocholsäure krystallinisch abgeschieden. — Oder man kocht zur Trockne gebrachte und gepulverte frische Galle mit absolutem Weingeist aus, vermischt den Auszug mit wenig Aether, giesst die Flüssigkeit von dem nach einigen Stunden entstandenen pflasterartigen Niederschlag ab und versetzt sie jetzt mit mehr Aether; es scheiden sich voluminöse Krystalle von glycocholsaurem Natron (krystallisirte Galle) ab, die mit etwas Aether gewaschen, in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt werden; aus der milchigen Flüssigkeit krystallisirt Glycocholsäure (vermischt mit einigen Oeltropfen), welche man auf einem Filter mit kaltem Wasser abwäscht. — Um sie von noch anhängender Paraglycocholsäure zu befreien, werden sie aus heissem Wasser umkrystallisirt, das die Paraglycocholsäure ungelöst lässt. —

Feine, weisse, voluminöse Nadeln, die sich leicht in Weingeist, wenig in Aether lösen; 1000 Theile kaltes Wasser lösen 3,3 Theile und 1000 Theile kochendes Wasser 8,3 Theile der Säure; beim Verdunsten der weingeistigen Lösung bleibt ein Syrup; vermischt man sie aber mit Wasser, bis milchige Trübung eintritt, so scheidet sich die Säure wieder in Nadeln ab. Die wässrige Lösung der Säure schmeckt bitter-süss, röthet Lackmus, giebt mit Bleizucker, Sublimat und salpetersaurem Silberoxyd keinen, aber mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen geringen Niederschlag. Beim Erwärmen schmilzt die Säure und zersetzt sich dann.

In verdünnten Alkalien und in Barytwasser löst sich die Glycocholsäure und wird durch Säuren als Harz wieder abgeschieden; dieses Harz wird namentlich nach dem Uebergiessen mit Aether nach einiger Zeit krystallinisch.

Die Glycocholsäure zersetzt sich beim Kochen mit fixen Alkalien, Barytwasser und den Säuren in Cholsäure und Glycocoll (§. 154); wendet man zu dieser Zersetzung Säuren an, so erleidet die Cholsäure noch eine weitere Umwandlung, deren Endproduct Dyslysin ist:

$$\underset{\text{Glycocholsäure}}{\mathrm{C_{26}H_{43}NO_{12}}} + 2\,\mathrm{HO} = \underset{\text{Cholsäure}}{\mathrm{C_{24}H_{40}O_{10}}} + \underset{\text{Glycocoll.}}{\mathrm{C_2H_4NO_4}}$$

$$\underset{\text{Cholsäure}}{\mathrm{C_{24}H_{40}O_{10}}} - 4\,\mathrm{HO} = \underset{\text{Dyslysin.}}{\mathrm{C_{24}H_{36}O_6}}$$

Verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure lösen die Glycocholsäure in der Kälte; erwärmt man die Lösung, so scheiden sich Oeltropfen von Cholonsäure ab:

$$\underset{\text{Glycocholsäure}}{\mathrm{C_{26}H_{43}NO_{12}}} = \underset{\text{Cholonsäure.}}{\mathrm{C_{26}H_{41}NO_{10}}} + 2\,\mathrm{HO}$$

Glycocholsaures Natron mit concentrirter Schwefelsäure übergossen klebt harzähnlich zusammen und löst sich in der Kälte mit gelber, in der Wärme mit rother Farbe; Wasser fällt aus der Lösung grüne oder bräunliche Flocken. Bringt man die mit Schwefelsäure entstandene amorphe Masse an die Luft, so zerfliesst sie, absorbirt Sauerstoff und färbt sich roth, blau und zuletzt braun.

Wird Glycocholsäure oder ein Salz derselben mit einigen Tropfen Zuckerlösung und darauf mit etwas concentrirter Schwefelsäure vermischt, so entsteht eine purpurviolette, auf Zusatz von Wasser verschwindende Färbung.

Die Glycocholsäure ist einbasisch. Alle Salze sind löslich in Weingeist.

Glycocholsaures Ammoniak. Trocknes Ammoniakgas wird in die Lösung der Säure in absolutem Weingeist geleitet; es setzen sich besonders nach dem Vermischen mit Aether Nadeln ab.

Glycocholsaures Kali gleicht dem Natronsalz.

Glycocholsaures Natron $\mathrm{C_{26}H_{42}NaNO_{12}}$. Kommt in der Ochsengalle vor. Man löst Glycocholsäure in Sodalösung, verdunstet zur Trockne, zieht den Rückstand mit absolutem Weingeist aus und versetzt den Auszug mit Aether.

Farblose, concentrisch vereinigte Nadeln; in Wasser sind sie leicht löslich, 1000 Theile Alkohol lösen 39 Theile; sie schmelzen in der Wärme.

Glycocholsaurer Baryt $C_{26} H_{42} Ba N O_{12}$. Glycocholsäure wird in Barytwasser gelöst, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure entfernt und das Filtrat verdunstet; der glycocholsaure Baryt bleibt als weisse, amorphe Masse.

Glycocholsaurer Strontian, Kalk und glycochol saure Magnesia sind löslich. Das Eisensalz bildet gelbliche Flocken, das Kupfersalz ist ein blauweisser Niederschlag; von Bleizucker wird ein glycocholsaures Alkali nur unvollständig, von basisch essigsaurem Bleioxyd dagegen vollständig in weissen, in Alkohol löslichen Flocken gefällt.

Glycocholsaures Silberoxyd ist ein weisser, in vielem kochendem Wasser löslicher und daraus bei langsamem Erkalten sich in Nadeln abscheidender Niederschlag, der sich am Lichte schwärzt.

§. 1402. Paraglycocholsäure $C_{26} H_{43} N O_{12}$. Sie bleibt in Form mikroscopischer, sechsseitiger Tafeln ungelöst, wenn man den in krystallisirter Galle durch Schwefelsäure erzeugten Niederschlag mit Wasser kocht (siehe oben). Mit Ausnahme der Form und der Löslichkeitsverhältnisse besitzt sie die Eigenschaften der isomerischen Glycocholsäure und liefert auch dieselben Salze wie diese.

§. 1403. Cholonsäure $C_{26} H_{41} N O_{10}$. Die beim Erhitzen der Glycocholsäure mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure sich abscheidenden Oeltropfen werden beim Erkalten harzig; behandelt man sie mit Barytwasser, zerlegt das unlösliche Barytsalz mit Schwefelsäure und krystallisirt das Product aus Weingeist, so erhält man die Cholonsäure in glänzenden Nadeln. Mit den Alkalien bildet sie lösliche, aber durch Salmiak und andere Salze fällbare, mit den alkalischen Erden unlösliche Verbindungen.

Cholonsaures Natron $C_{26} H_{40} Na N O_{10}$ wird wie das glycocholsaure Salz dargestellt und krystallisirt.

Taurocholsäure $C_{26} H_{45} N O_{14} S_2$.

§. 1404. In der Ochsengalle kommt sie in geringer Menge, in der Galle der Fische dagegen sehr reichlich vor. Die Taurocholsäure ist noch nicht im reinen Zustande frei von Glycocholsäure dargestellt; nur aus dem Verhalten eines solchen Gemenges gegen Alkalien, wobei Cholsäure, Glycocoll und Taurin auftreten, hat man obige Zusammensetzung abgeleitet und angenommen, dass die Taurocholsäure ähnliche Constitution wie die Glycocholsäure besitzt; die Zersetzung durch Alkalien wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\underset{\text{Taurocholsäure}}{C_{26} H_{45} N O_{14} S_2} + 2 H O = \underset{\text{Cholsäure}}{C_{24} H_{40} O_{10}} + \underset{\text{Taurin.}}{C_2 H_7 N O_6 S_2}$$

Die Richtigkeit dieser Annahme ist ausserdem noch durch die Analyse eines Gemenges von Glycocholsäure und Taurocholsäure bestätigt.

Gegen Zuckerlösung und Schwefelsäure verhält sich die Taurocholsäure wie die Glycocholsäure.

Wird frische Galle mit Bleizucker ausgefällt, so bringt in dem Filtrat basisch essigsaures Bleioxyd noch einen Niederschlag hervor, der bei der Zerlegung mit Schwefelwasserstoff ein an Taurocholsäure sehr reiches Gemenge beider Säuren liefert. — Vielleicht kann die Taurocholsäure nach folgender Methode rein erhalten werden: Die frische Rindsgalle wird mit Bleizucker ausgefällt, das Filtrat mit wenig basisch essigsaurem Bleioxyd vermischt, vom Niederschlage filtrirt, das Filtrat wieder mit etwas basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt u. s. f., bis der durch dieses Reagens bewirkte Niederschlag vollkommen weiss und pflasterartig erscheint; man fällt dann vollständig aus, löst den Niederschlag mehrere Mal in Weingeist und fällt ihn daraus wieder mit Wasser, zerlegt ihn mit Schwefelwasserstoff und verdunstet die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit im Vacuum. Es bleibt eine farblose, blasige, zu einem schneeweissen Pulver zerreibliche Masse, die in Wasser vollständig löslich ist, ein krystallisirtes Barytsalz und ein in Wasser schwerer als in Alkohol lösliches Kupfersalz liefert. — Diese blasige Masse kann reine Taurocholsäure sein.

Die taurocholsauren Alkalien sind leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich und werden krystallinisch, wenn sie längere Zeit mit letzterem in Berührung sind; Säuren scheiden aus ihren Lösungen keine Taurocholsäure ab, bei anhaltendem Kochen damit werden aber Choloidinsäure und Taurin gebildet. Nur in basisch essigsaurem Bleioxyd entsteht durch taurocholsaure Alkalien ein Niederschlag.

§. 1405. **Cholsäure** (Cholalsäure) $C_{24}H_{40}O_{10}$. Sie entsteht aus Glycocholsäure und Taurocholsäure bei Einwirkung der Alkalien. — Glycocholsäure kocht man 12 Stunden mit heiss gesättigtem Barytwasser, so dass das aus dem Dampfe condensirte Wasser wieder in den Apparat zurückfliesst, versetzt den beim Erkalten sich bildenden Krystallbrei von Barythydrat und cholsaurem Baryt mit Salzsäure, wäscht die sich abscheidende Cholsäure mit Wasser und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. — Aus kochendem Alkohol krystallisirt die Cholsäure in glasglänzenden Tetraedern oder Octaedern mit 5 Aeq. Krystallwasser, die an der Luft verwittern, bei 100⁰ das Krystallwasser vollständig verlieren und sich erst über 170⁰ zersetzen; sie lösen sich in 750 Theilen kochendem, 4000 Theilen kaltem Wasser, leicht in kochendem Weingeist; von 1000 Theilen kaltem Weingeist werden 48 Theile der trocknen Säure und von 27 Theilen Aether wird ein Theil der Säure gelöst. Die weingeistige Lösung wird auf Zusatz von Wasser milchig und setzt glänzende Nadeln ab. —

Aus Aether krystallisirt die Cholsäure in Prismen mit 2 Aeq. Krystallwasser, welche bei 100⁰ das Wasser nur schwierig verlieren und schon bei 150⁰ schmelzen und sich zersetzen.

Bei 200⁰ geht die Cholsäure in Choloidinsäure und bei 290⁰ in Dyslysin über:

$$\underset{\text{Cholsäure}}{C_{24}H_{40}O_{10}} - 2\,HO = \underset{\text{Choloidinsäure;}}{C_{24}H_{38}O_8}$$

$$\underset{\text{Choloidinsäure}}{C_{24}H_{38}O_8} - 2\,HO = \underset{\text{Dyslysin;}}{C_{24}H_{36}O_6}$$

bei trockner Destillation liefert sie ein gelbliches Oel.

Wird Cholsäure mit Säuren gekocht, so bildet sich Choloidinsäure.

Gegen Zucker und Schwefelsäure verhält sie sich wie die übrigen Gallensäuren.

Die Cholsäure ist einbasisch. In der Wärme zersetzt sie die kohlensauren Alkalien.

Cholsaures Ammoniak. Durch die weingeistige Lösung der Säure wird Ammoniakgas geleitet und Aether hinzugefügt. Nadeln, die beim Kochen ihrer wässrigen Lösung das Ammoniak verlieren.

Cholsaures Kali $C_{24}H_{39}KO_{10}$. Zu der mit Kali neutralisirten Lösung der Cholsäure wird Aether gefügt. Nadelförmige Krystalle.

Cholsaures Natron gleicht dem Kalisalze.

Cholsaurer Baryt $C_{24}H_{39}BaO_{10}$. Die Lösung der Säure in Barytwasser wird mit Kohlensäure von überschüssigem Baryt befreit und das Filtrat verdunstet; es scheidet sich eine warzige Krystallhaut ab, die in 30 Theilen kaltem, 23 Theilen kochendem Wasser und leicht in Alkohol löslich ist.

Cholsaurer Kalk $C_{24}H_{39}CaO_{10}$. Aus Aether krystallisirender Niederschlag.

Das Mangan-, Kupfer-, Blei- und Silbersalz sind Niederschläge; das Silbersalz krystallisirt aus der heissen Lösung beim Erkalten.

§. 1406. Choloidinsäure $C_{24}H_{38}O_8 + aq$. Cholsäure wird auf 200° erhitzt, oder man kocht Glycocholsäure, Taurocholsäure, Cholsäure oder auch Galle mit Salzsäure; wendet man Galle zur Darstellung der Choloidinsäure, so kocht man sie 3 — 4 Stunden mit Salzsäure, wäscht den Niederschlag mit Wasser, löst ihn nach dem Pulvern in Weingeist, entzieht der Lösung durch Schütteln mit Aether Cholesterin und fette Säuren und verdunstet sie im Wasserbade.

Sie ist weiss, amorph, schmilzt in kochendem Wasser, im trocknen Zustande erst über 150°, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Aether.

Von Salpetersäure wird sie heftig angegriffen, es gehen Essigsäure, Valeriansäure, Caprylsäure und Caprinsäure, ferner Nitrocholsäure und Cholacrol über, während im Rückstande Oxalsäure, Choloidansäure und Cholesterinsäure bleiben.

Die Choloidinsäure ist einbasisch und zersetzt in der Wärme die kohlensauren Salze.

Die Salze mit alkalischer Basis sind gummige Massen, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die übrigen Salze sind pflasterartige, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Niederschläge.

Das Barytsalz ist $C_{24}H_{37}BaO_8 + 2\,aq$. zusammengesetzt.

§. 1407. Dyslysin $C_{24}H_{36}O_6$. Choloidinsäure wird auf 300° erhitzt oder anhaltend mit Salzsäure gekocht; aus Glycocholsäure wird das Dyslysin gleichfalls bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure erhalten. Es ist ein weisses oder gelbliches, bei 140° schmelzendes Pulver, nicht in Wasser und Alkohol, aber in geringer Menge in kochendem Aether löslich. Von wässrigem Kali oder Ammoniak wird es nicht gelöst, mit weingeistigem Kali oder schmelzendem Kalihydrat behandelt geht es in Choloidinsäure über.

Hyoglycocholsäure $C_{27}H_{43}NO_{10}$.

§. 1408. Das Natronsalz der Hyoglycocholsäure macht den Hauptbestandtheil der Schweinegalle aus. — Die Galle wird mit Glaubersalz erwärmt, der nach einigen Stunden gebildete Niederschlag mit Glaubersalzlösung ausgewaschen, bei 110° getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst, mit Thierkohle die Lösung entfärbt und mit Aether das hyoglycocholsaure Natron gefällt. Man löst dieses in Wasser, zersetzt die Lösung mit Schwefelsäure, löst den Niederschlag in Weingeist und scheidet daraus die Säure wieder mit Wasser ab, welche Operation mehrere Mal wiederholt werden muss.

Die Hyoglycocholsäure ist weiss und harzig, schmilzt in kochendem Wasser, löst sich leicht in Alkohol, kaum in Wasser und nicht in Aether; vollkommen getrocknet schmilzt sie noch nicht bei 120°.

Von concentrirter Schwefelsäure wird sie in der Wärme geschwärzt; beim Kochen mit Salpetersäure entstehen flüchtige Säuren der Fettsäurereihe, Oxalsäure und Cholesterinsäure; chromsaures Kali und Schwefelsäure bilden ebenfalls flüchtige Säuren der Fettsäurereihe und ausserdem Blausäure.

Beim Kochen mit Alkalien und Säuren zeigt sie ein ähnliches Verhalten wie die Glycocholsäure, es tritt Zerlegung in Glycocoll und Hyocholsäure ein, welche letztere durch Säuren in Hyodyslysin übergeführt wird.

$$\underset{\text{Hyoglycocholsäure}}{C_{27}H_{43}NO_{10}} + 2\,HO = \underset{\text{Hyocholsäure}}{C_{25}H_{40}O_8} + \underset{\text{Glycocoll.}}{C_2H_5NO_4}$$

Mit Zuckerlösung und Schwefelsäure giebt sie die rothe Färbung.

Hyoglycocholsaures Ammoniak. Schweinegalle wird mit einem Ammoniaksalz vermischt; es bildet sich ein aus mikroscopischen Nadeln bestehender Niederschlag, leicht in Wasser, kaum in Ammoniaksalzen löslich.

Hyoglycocholsaures Kali $C_{27}H_{42}KNO_{10} + aq$. Hyoglycocholsäure wird in Kalilauge gelöst und krystallisirtes schwefelsaures Kali hinzugefügt; man erhitzt, wäscht den nach dem Erkalten sich ausscheidenden Niederschlag mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali, löst ihn in absolutem Alkohol und fällt ihn daraus wieder mit Aether: weisse, amorphe Masse.

Hyoglycocholsaures Natron $C_{27}H_{42}NaNO_{10} + aq$. Weisses, hygroscopisches Pulver.

Hyoglycocholsaurer Baryt $C_{27}H_{42}BaNO_{10} + aq.$, und Kalk $C_{27}H_{42}CaNO_{10} + aq$. sind in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich.

Hyoglycocholsaures Bleioxyd ist ein weisser Niederschlag, den Bleizucker im Natronsalz erzeugt.

Hyoglycocholsaures Silberoxyd $C_{27}H_{42}AgNO_{10}$. Gelatinöser, beim Erhitzen der Flüssigkeit flockig werdender Niederschlag.

§. 1409. Hyocholsäure $C_{25}H_{40}O_8$. Sie bildet sich zugleich mit Glycocoll bei Einwirkung der Alkalien auf Hyoglycocholsäure und krystallisirt in warzigen Körnern, die in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löslich sind. Das Barytsalz ist $C_{25}H_{39}BaO_8$ zusammengesetzt.

Hyodyslysin, $C_{25}H_{38}O_6$, entsteht bei lang dauernder Einwirkung der kochenden Salzsäure auf Hyoglycocholsäure, löst sich nicht in Wasser und den Alkalien, wenig in kochendem Alkohol, ziemlich in Aether.

§. 1410. Chenocholsäure. Das Natronsalz der Säure soll in der Gänsegalle vorkommen. Die frische Galle wird mit starkem Weingeist vermischt, die vom ausgeschiedenen Schleim filtrirte Lösung zur Trockne gebracht, gepulvert, mit absolutem Alkohol in einem verschliessbaren Glase übergossen, die weingeistige Lösung zum Syrup verdunstet, mit Aether geschüttelt, das in Aether Unlösliche wieder in Weingeist gelöst, mit Thierkohle entfärbt und endlich die Lösung im Wasserbade verdunstet. — Das so erhaltene Natronsalz soll sich in zerfliesslichen kleinen Tafeln abscheiden, wenn man seine weingeistige Lösung mit Aether vermischt; die Lösung desselben giebt mit Salzsäure, Chlorbarium, Chlorcalcium und basisch essigsaurem Bleioxyd pflasterartige Niederschläge.

Cholesterin $C_{26}H_{44}O_2 + 2$ aq.

§. 1411. Es findet sich in vielen Theilen des thierischen Körpers, namentlich in der Galle und einige Gallensteine bestehen fast nur aus Cholesterin, ferner im Gehirn, im Blut, im Eigelb und in vielen pathologischen Producten. — Aus Cholesterin bestehende Gallensteine löst man in heissem Alkohol, und wendet zur Filtration der heissen Lösung einen Wasserbadtrichter an; beim Erkalten scheidet sich das Cholesterin in weissen Blättchen ab. — Der ätherische Auszug des Gehirns wird mit kalihaltigem Alkohol ausgekocht und der beim Erkalten sich bildende Niederschlag von phosphorsaurem Kali und Cholesterin mit Aether behandelt, welcher nur letzteres löst.

Aus der Lösung in Aetherweingeist scheidet sich das Cholesterin beim freiwilligen Verdunsten in messbaren Prismen ab, die zum Theil schon an der Luft, vollständig bei 100° das Krystallwasser verlieren, sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Weingeist, leicht in kochendem Weingeist und in Aether lösen, bei 137° schmelzen, beim Siedpunkt des Quecksilbers unverändert sublimiren und in höherer Temperatur ölige und feste Versetzungsproducte liefern; werden die Dämpfe des Cholesterins durch ein rothglühendes Rohr geleitet, so treten theerartige Producte, Elaylgas und Methylwasserstoff auf.

Kochende Kalilauge ist ohne Einwirkung, Kalihydrat entwickelt bei 250° Wasserstoff aus dem Cholesterin und im Rückstande bleibt eine nicht krystallisirbare, fettartige Substanz.

Von Schwefelsäure und Phosphorsäure wird das Cholesterin in Kohlenwasserstoffe verwandelt; Salpetersäure wirkt im concentrirten Zustande heftig ein und es bilden sich Cholesterinsäure, Essigsäure und derselben homologe Säuren.

Gasförmiges Chlor führt kalt gehaltenes Cholesterin in ein pulveriges Substitutionsproduct ($C_{26}H_{37}Cl_7O_2$) über, das zwischen den Fingern erweicht, nicht in Wasser, wenig in Weingeist, leicht in Aether löslich ist.

§. 1412. Cholesterilin und Cholesteron $C_{26}H_{42}$. Wird in eine noch heisse Mischung von gleichen Vol. Schwefelsäure und Was-

ser Cholesterin gebracht und so viel concentrirte Schwefelsäure zugetropft, dass es vollständig in eine rothe, weiche Masse verwandelt ist, so sind drei isomerische Kohlenwasserstoffe, a, b und c Cholesterilin entstanden.

a Cholesterilin. Man wäscht das Product mit Wasser und zieht es mit kochendem Aether aus, welcher diese Modification ungelöst lässt. — Es bleibt als erdige, in Alkohol und Aether kaum lösliche Masse zurück, welche aus heissem Terpentinöl in kleinen Nadeln krystallisirt, bei 240° schmilzt und von Chlor und Salpetersäure zersetzt wird.

b Cholesterilin. Die ätherische Lösung fällt man mit Weingeist aus und löst den Niederschlag in Aether, welcher bei der Verdunstung in einem hohen Gefäss zuerst Krystalle von b Cholesterilin, später c. Cholesterilin als harzige Masse abscheidet. — Kleine, glänzende Blättchen, die bei 255° schmelzen und längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten die Fähigkeit zu krystallisiren verlieren.

c Cholesterilin. Harzige, amorphe Masse, schon bei 127° schmelzend.

Concentrirte Phosphorsäure erzeugt in der Wärme aus dem Cholesterin zwei mit dem Cholesterilin isomerische Kohlenwasserstoffe, a und b Cholesteron.

a Cholesteron. Glänzende, bei 68° schmelzende und unzersetzt destillirende Prismen, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

b Cholesteron. Seidenglänzende Nadeln, bei 170° schmelzend, wenig in Aether, kaum in Alkohol löslich.

§. 1413. Choloidansäure $C_{16}H_{24}O_{14}$. (?) Der Rückstand von der Behandlung der Choloidinsäure mit Salpetersäure (§. 1407) scheidet beim Erkalten eine krystallinische Substanz an der Oberfläche ab, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser reine Choloidansäure ist. — Lange, haarförmige Prismen, kaum in kaltem, mehr in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich, über 100° sich schwärzend und saure Dämpfe entwickelnd. Mit den Alkalien und alkalischen Erden bildet sie lösliche, mit den übrigen Metallen unlösliche Salze, welche schon beim Waschen mit Wasser zersetzt werden.

§. 1414. Cholesterinsäure $C_8H_{10}O_{10}$. Die salpetersaure Lösung, aus welcher sich die Choloidansäure abgeschieden hat, wird mit Wasser vermischt, das dadurch gefällte Harz entfernt und die mit Ammoniak gesättigte Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt; der Niederschlag, aus oxalsaurem und cholesterinsaurem Silberoxyd bestehend, zieht man mit kochendem Wasser aus und zerlegt das aus der Lösung sich absetzende cholesterinsaure Silberoxyd mit Schwefelwasserstoff. — Cholesterin verwandelt sich bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure in dieselbe Verbindung. — Die Cholesterinsäure ist eine gelbliche, amorphe, dem Gummi gleichende Masse; sie zieht aus der Luft Wasser an und erweicht und löst sich leicht in Wasser und Weingeist; beim Erhitzen wird sie zersetzt.

Die Salze der Cholesterinsäure mit den Alkalien und alkalischen Erden sind löslich und nicht krystallisirbar, die mit den übrigen Metallen gelbliche Niederschläge. — Das Silbersalz $C_8H_8Ag_2O_{10}$ setzt sich aus heisser wässriger Lösung in krystallinischen Krusten ab.

§. 1415. Nitrocholsäure $C H_2 N_4 O_{10}$. (?) Das bei der Destillation der Choloidinsäure mit Wasser übergehende, schwere und die Augen zu Thränen reizende Oel besteht aus dieser Säure und Cholacrol. Man wäscht es mit Wasser und behandelt es dann mit kalter Kalilauge, welche nur die Nitrocholsäure löst und im Vacuum über Schwefelsäure gelbe Krystalle des Kalisalzes absetzt; man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser. — Das nitrocholsaure Kali, $C H K N_4 O_{10}$, besteht aus gelben, dem Blutlaugensalz gleichenden Krystallen, riecht etwas betäubend, zerfällt beim Trocknen an der Luft, im Vacuum oder in der Wärme in kleine Stückchen und zersetzt sich gleichfalls beim Kochen seiner Lösung; versucht man es mit einer Säure zu zerlegen, so treten Salpetersäure, salpetrige Säure, Blausäure und ein helles Oel auf. Metallsalze fällen die Lösung des nitrocholsauren Kalis nicht.

§. 1416. Cholacrol $C_8 H_{10} (N O_4)_4 O_{10}$. Das bei Darstellung des nitrocholsauren Kalis ungelöst bleibende Oel wird mit Wasser gewaschen. — Das Cholacrol ist gelblich, riecht scharf, löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, entwickelt bei 100° salpetrige Säure und verbrennt dann zuweilen mit schwacher Explosion; gegen Kali und Säuren verhält es sich indifferent.

Lithofellinsäure $C_{20} H_{36} O_8$.

§. 1417. Sie findet sich in den orientalischen Bezoaren, welche leicht schmelzen und selbst in kaltem Alkohol löslich sind. — Man löst diese Bezoare in kochendem Alkohol und reinigt die beim Erkalten sich abscheidenden Krusten durch Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle. — Sehr kleine, farblose, harte und leicht zu pulvernde Prismen, die nicht in Wasser, in 29 Thl. kaltem, 6½ Thl. kochendem Alkohol, in 444 Thl. kaltem und 47 Thl. kochendem Aether löslich sind; sie schmelzen bei 205° und erstarren wieder krystallinisch; erhitzt man sie aber einige Grade über den Schmelzpunkt, so erstarren sie zu einer amorphen, durchscheinenden und schon zwischen 105° und 110° wieder schmelzenden Masse, die sich aus alkoholischer Lösung wieder krystallinisch abscheidet. — Wird die Lithofellinsäure an der Luft geschmolzen, so verflüchtigt sie sich in weissen, aromatisch riechenden Dämpfen; bei trockner Destillation geht sie in ein saures Oel über $C_{20} H_{34} O_6$ (Pyrolithofellinsäure).

Von concentrirter Schwefelsäure wird sie gelöst; von heisser Salpetersäure in eine gelbe, aus Essigsäure krystallisirende Säure [$C_{20} H_{28} (N O_4)_2 O_6$] übergeführt. — Mit Zucker und Schwefelsäure giebt sie die Reaction der Gallensäuren.

Das lithofellinsaure Ammoniak ist nur in Lösung bekannt, beim Verdunsten derselben entweicht das Ammoniak.

Das Kali- und Natronsalz sind gummige, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Massen; aus wässriger Lösung werden sie durch Kochsalz gefällt und Säuren scheiden aus ihnen die Lithofellinsäure in amorpher Modification ab.

Lithofellinsaurer Baryt. In Alkohol leicht lösliche Krystalle.

Lithofellinsaures Bleioxyd wird durch Bleizucker aus der weingeistigen mit Ammoniak versetzten Lösung der Lithofellinsäure als weisser Niederschlag gefällt.

Lithofellinsaures Silberoxyd $C_{20}H_{35}AgO_8$. Silberlösung fällt die mit Ammoniak vermischte weingeistige Lösung der Lithofellinsäure; der Niederschlag löst sich beim Erwärmen der Flüssigkeit und setzt sich beim Verdunsten derselben in langen, am Lichte rasch schwarz werdenden Nadeln ab.

Cerebrinsäure.

§. 1418. Sie findet sich im Gehirn, dem Rückenmark, den Nerven und auch in geringer Menge im Eigelb, Rogen und Milch der Karpfen und im Venenblut. — Das Gehirn wird zerschnitten, mehrere Mal mit kochendem Alkohol behandelt und mit dieser Flüssigkeit einige Tage lang stehen gelassen; es wird ihm durch diese Behandlung das Wasser entzogen und Aether kann dann leichter auf dasselbe einwirken. — Nach der letzten Behandlung mit Weingeist presst man das Gehirn stark aus, zerreibt es rasch in einem Mörser und zieht es nun nach einander mit kaltem und kochendem Aether aus. Die ätherischen Auszüge lassen bei der Destillation einen Cerebrinsäure und Oleophosphorsäure enthaltenden Rückstand. Uebergiesst man diesen Rückstand mit kaltem Aether, so bleibt eine weisse Masse ungelöst, welche man mit kochendem absoluten Alkohol und etwas Schwefelsäure behandelt, die Lösung noch heiss filtrirt und den beim Erkalten sich abscheidenden Niederschlag von Cerebrinsäure und Oleophosphorsäure mit kaltem Aether übergiesst, welcher nur die Oleophosphorsäure aufnimmt; die zurückbleibende Cerebrinsäure wird aus kochendem Aether umkrystallisirt.

Kleine, weisse Krystallkörner, in kochendem Alkohol und Aether, aber wenig in kaltem Aether löslich, beim Erhitzen mit Wasser sich wie Stärke aufblähend, ohne sich zu lösen und beim Erhitzen schmelzend und sich zersetzend. — Die Cerebrinsäure enthält Stickstoff und (0,9 pCt.) Phosphor.

Die weingeistige Lösung giebt mit den Alkalien Niederschläge. Mit Baryt, Strontian und Kalk geht die Cerebrinsäure direct Verbindungen ein.

§. 1419. Oleophosphorsäure. Die ätherische Lösung (s. vorigen §.) dieser Säure enthält häufig noch Natron, Olein und Cholesterin; man lässt sie verdunsten, nimmt den Rückstand mit kochendem Weingeist, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, auf, wäscht die beim Erkalten sich wieder abscheidende Oleophosphorsäure mit absolutem Alkohol, um das Olein, und mit einer Mischung von Weingeist und Aether, um das Cholesterin zu entfernen, welches sich in dieser Mischung leichter als die Oleophosphorsäure löst. — Sie ist eine dicke, gelblich gefärbte Flüssigkeit, löst sich in Aether und kochendem Alkohol, nicht in kaltem Alkohol und in Wasser; beim Kochen mit letzterem bläht sie sich etwas auf. — Beim Verbrennen an der Luft hinterlässt sie phosphorsäurehaltige Kohle. — Mit den Alkalien bildet sie seifenartige, mit den übrigen Basen in Wasser unlösliche Verbindungen.

Bei Behandlung mit überschüssigem Kali wird sie in Phosphorsäure, Oelsäure und Glycerin zerlegt. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, namentlich mit angesäuertem Wasser oder Alkohol, entstehen Olein und Phosphorsäure. —

Rauchende Salpetersäure zersetzt sie in Phosphorsäure und eine fette Säure.

§. 1420. Schweisssäure. Das Kali- und Natronsalz dieser Säure finden sich zugleich mit Milchsäure im Schweisse. — Der zum Syrup verdunstete

Schweiss wird mit absolutem Alkohol vermischt und aus dem Filtrat mit nicht im Ueberschuss zugesetzter rauchender Salzsäure Chlorkalium und Chlornatrium gefällt; das mit Wasser vermischte — Schweisssäure, Milchsäure und Salzsäure enthaltende — Filtrat concentrirt man durch Eindampfen, fällt es mit Silber und wäscht den Niederschlag mit absolutem Alkohol, der Chlorsilber und schweisssaures Silberoxyd ungelöst lässt.

Die Schweisssäure krystallisirt nicht, entwickelt in der Wärme Ammoniak, bildet mit allen Basen nicht krystallisirbare und in Wasser lösliche Salze. Das Silbersalz ist $C_5H_8AgNO_{14}$ zusammengesetzt und das einzige in absolutem Alkohol unlösliche Salz.

Alkaloide.

Pyridin $C_5H_5N\left[N\left\{C_5H_5\right.\right]$.

§. 1421. Zugleich mit den folgenden Basen kommt es im Knochenöl vor und geht bei der Rectification der basischen Producte bei etwa 115° über. — Es riecht dem Picolin ähnlich, aber stechender, löst sich in Wasser in allen Verhältnissen und bildet leicht lösliche Salze. — Die Platinverbindung $C_5H_5N, HCl, PtCl_2$ krystallisirt in Prismen, die in kochendem Wasser leicht, in Alkohol weniger und nicht in Aether löslich sind.

Wird die Lösung dieses Salzes 5—6 Tage gekocht, so scheidet sich ein schön gelbes, krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $C_5H_3PtN, 2HCl$ aus; die Entstehung aus dem Platinsalz zeigt folgende Formel:

$$C_5H_5N, HCl, PtCl_2 = C_5H_3PtN, 2HCl + HCl.$$

Die Bildung dieser Verbindung wird bedeutend beschleunigt, wenn genau so viel Pyridin zugefügt wird, als zur Sättigung der austretenden Salzsäure nothwendig ist.

Kocht man die Platinverbindung des Pyridins nicht so lange, dass sie vollständig in eben erwähnte Verbindung übergeführt wird, so scheiden sich aus dem heissen Filtrat goldgelbe Blätter von der Zusammensetzung $C_5H_5N, HCl, PtCl_2 + C_5H_3PtN, 2HCl$ aus.

Wird endlich die Platinverbindung des Pyridins mit überschüssigem Pyridin gekocht, so erhält man eine aus heissem Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirende Verbindung C_5H_4PtN, HCl.

Das Pyridin ist eine Nitrilbasis.

§. 1422. Aethylpyridinoxydhydrat $C_7H_{11}NO_2\left[\begin{matrix}N(C_5H_5)(C_2H_5)\\H\end{matrix}\Big\}O_2\right]$. Die Lösung wird durch Zersetzen des Jodürs mit Silberoxyd erhalten und gleicht in ihren Eigenschaften der Lösung des Aethylpicolinoxydhydrats (§. 1424).

Aethylpyridinjodür $C_7 H_{10} N J$. Jodäthyl mischt sich mit dem Pyridin und bei gelindem Erwärmen tritt Einwirkung ein; das Jodür bildet silberglänzende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Tafeln.

Aethylpyridinchlorür-Platinchlorid $C_7 H_{10} N Cl, Pt Cl_2$ besteht aus granatrothen, rhombischen Tafeln, wenig löslich in kaltem Wasser, nicht löslich in einer Mischung von Weingeist und Aether.

Das Golddoppelsalz bildet gelbe Tafeln, die in kaltem Wasser sich wenig lösen, beim Kochen damit zersetzt werden.

Picolin $C_6 H_7 N \left[N \left\{C_6 H_7\right.\right]$.

§. 1423. Zugleich mit dem Anilin, Leucolin und den Pyrrholbasen kommt es im Steinkohlentheeröl vor; in grösserer Menge ist es in dem Oel enthalten, welches bei Destillation der Knochen gewonnen wird und aus dem Piperin soll es durch Erhitzen desselben mit Natronkalk entstehen. Es ist mit dem Anilin isomerisch. — Das zur Darstellung des Petinins, §. 387, dienende basische Oelgemisch wird mit eingesenktem Thermometer destillirt und der zwischen 132° und 137° siedende Theil desselben gesammelt. — Unterwirft man dies Gemenge der Basen, welches dem Steinkohlentheeröl durch Schütteln mit Salzsäure entzogen wird, und das aus der salzsauren Lösung mit Kali wieder abgeschieden ist, der Destillation, so geht das Picolin zuerst über. — Farbloses, sehr dünnes, penetrant riechendes Oel, das sich an der Luft nicht färbt, schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, bei 133° siedet und dessen spec. Gew. 0,955 ist; es löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Weingeist und Aether und wird aus der wässrigen Lösung durch Kali und viele Alkalisalze wieder abgeschieden.

Von concentrirter Salpetersäure wird das Picolin in der Wärme wenig angegriffen; Chromsäure bringt nur einen geringen gelben Niederschlag, keine Farbenveränderung hervor; Chlorkalk färbt es nicht violett.

Chlor bildet anfangs mit dem Picolin farblose Krystalle und verharzt es dann; Brom bringt einen röthlichen Niederschlag hervor, der sich mit der Zeit in ein Oel verwandelt.

Das Picolin reagirt alkalisch; es bildet Nebel, wenn ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab darüber gehalten wird.

Die Salze sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht leicht krystallisirbar und bräunen sich zuweilen beim Verdunsten ihrer Lösung.

Salzsaures Picolin. Zerfliessliche, nicht sublimirbare Prismen. Beim Verdunsten der Lösung mit Platinchlorid setzen sich orangefarbene Nadeln ab, $C_6 H_7 N, H Cl, Pt Cl_2$, die in etwa 4 Thl. kochendem Wasser löslich sind. Das Salz verwandelt sich bei acht- bis zehntägigem Sieden der Lösung in Platinopicolin, die Umsetzung ist schon nach einigen Stunden vollständig, wenn etwas freies Picolin zugesetzt wird. Sublimat mit verdünnter Picolinlösung vermischt, scheidet daraus seidenglänzende Nadeln ab, $C_6 H_7 N, 4 Hg Cl$, die in Wasser und kochendem Alkohol löslich sind. Goldchlorid fällt aus der Picolinlösung ein gelbes Pulver, welches aus heissem Wasser in Nadeln anschiesst.

Schwefelsaures Picolin $C_6 H_7 N, S_2 H_2 O_8$. Zerfliessliche, in Alkohol leicht, in Aether nicht lösliche Tafeln.

Salpetersaures Picolin. Weisse Krystallmasse, die in weissen Nadeln sublimirt werden kann.

Oxalsaures Picolin. Büschelförmig vereinigte Nadeln.

Das Picolin ist eine Nitrilbasis.

§. 1424. Aethylpicolinoxydhydrat $Є_8 H_{13} N O_2 \left[\begin{matrix} N(Є_6 H_7)(Є_2 H_5) \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \Big]$. Das Jodür wird mit Silberoxyd zersetzt. Die Lösung des Oxydhydrats reagirt alkalisch, schmeckt ätzend, absorbirt Kohlensäure aus der Luft, fällt Thonerde und löst sie im Ueberschuss zugesetzt wieder auf und verhält sich überhaupt gegen Metallsalze wie Kali; wird die Lösung gekocht, so färbt sie sich roth und entwickelt Aethylamin; dieselbe Zersetzung findet beim Verdunsten im leeren Raum oder Kochen mit Kali statt und es bleibt ein Rückstand, der eine blutrothe Lösung giebt und basischer Natur ist.

Aethylpicolinjodür $Є_8 H_{12} N J$. Jodäthyl wirkt auf wasserfreies Picolin schon in gelinder Wärme ein. Das gebildete Aethylpicolinjodür krystallisirt in silberglänzenden Tafeln, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, weniger in Aether, schmilzt unter 100° und giebt beim Kochen mit concentrirter Kalilauge ein flüchtiges basisches Zersetzungsproduct.

Aethylpicolinchlorür-Platinchlorid $Є_8 H_{12} N Єl, Pt Єl_2$. Orangerothe, tafelförmige Krystalle, leicht löslich in Wasser, beim längeren Kochen in wässriger Lösung zersetzt werdend.

Das Golddoppelsalz $Є_8 H_{12} N Єl, Au Єl_3$ bildet goldgelbe Prismen, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, nicht in Alkohol und Aether lösen.

Lutidin $Є_7 H_9 N$.

§. 1425. Es ist in dem Oel enthalten, welches bei der Destillation der Knochen gewonnen wird; das Lutidin ist mit dem Toluidin isomerisch. — Das Knochenöl schüttelt man mit Salzsäure, scheidet aus der salzsauren Lösung die Basen mit einem Alkali ab und unterwirft diese der Destillation, indem der bei etwa 154° siedende Theil für sich aufgefangen wird; er besteht aus Lutidin. — Oel, leichter als Wasser und wenig löslich darin, aromatischer riechend als das Picolin und bei ungefähr 154° siedend. Die meisten Salze sind leicht löslich.

Salzsaures Lutidin-Platinchlorid $Є_7 H_9 N, H Єl, Pt Єl_2$. In Wasser leicht lösliche Tafeln; die wässrige Lösung wird durch Weingeist und Aether gefällt.

Lutidin-Quecksilberchlorid $Є_7 H_9 N, 2 Hg Єl$. Concentrirte alkoholische Lösungen von Lutidin und Sublimat geben beim Vermischen einen weissen, voluminösen Niederschlag; aus verdünnteren Lösungen scheiden sich strahlenförmig vereinigte Nadeln ab.

Pikrinsaures Lutidin krystallisirt in langen, gelben Nadeln, die weniger löslich sind, als die übrigen Lutidinsalze.

Collidin $Є_8 H_{11} N \left[N \right\} Є_8 H_{11} \Big]$.

§. 1426. Es ist im Knochentheeröl enthalten. — Der über 171° siedende Theil des Oels enthält diese Base und ausserdem noch Anilin, welches

nur durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure zu entfernen ist; das Anilin wird dadurch zerstört und die mit Kali gesättigte salpetersaure Lösung liefert bei der Destillation ein Oel, welches man rectificirt und das zwischen 178° und 180° Siedende für sich auffängt. — Farbloses Oel, auch beim Aufbewahren sich nicht färbend, aromatisch riechend, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen; das spec. Gew. ist 0,921, der Siedepunkt 179°.

Das Collidin fällt Thonerde-, Chromoxyd-, Zinkoxyd- und Eisenoxydsalze, aber nicht Baryt-, Kalk-, Magnesia-, Manganoxydul- und Nickeloxydsalze; es fällt salpetersaures Bleioxyd, aber nicht Bleizucker; mit Sublimat bildet es ein Doppelsalz, aus Quecksilberoxydulsalzen fällt es die Basis.

Es löst sich leicht in Säuren, neutralisirt sie aber nicht; die Salze sind meistens zerfliesslich, leicht löslich in Alkohol, aber nicht in Aether, geben beim Abdampfen der Lösung gummige Massen, die bei längerem Stehen Spuren von Krystallisation zeigen.

Salzsaures Collidin-Platinchlorid $C_8H_{11}N, HCl, PtCl_2$. Orangegelbe Prismen, leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether löslich.

Quecksilberchlorid bringt in salzsaurer Collidinlösung einen weissen, aus siedendem Weingeist in Nadeln krystallisirenden Niederschlag hervor.

Das Collidin ist eine Nitrilbasis.

Mit Jodäthyl bildet sich Aethylcollidinjodür, dessen Platindoppelsalz $C_{10}H_{16}NCl, PtCl_2$ zusammengesetzt ist.

§. 1427. Pyrrholbasen. Im Knochenöle sind Basen enthalten, welche die merkwürdige Eigenschaft besitzen sollen, sich beim Kochen ihrer Lösung in überschüssiger Säure zu verflüchtigen. — Frisch bereitet sind sie farblose Oele, die bald röthlich, zuletzt schwarz werden; sie lösen sich in Salzsäure und geben mit Platinchlorid einen anfangs gelben, schnell schwarz werdenden Niederschlag; bei längerem Erhitzen mit überschüssiger Säure scheiden sich röthliche Flocken in solcher Menge aus, dass die Flüssigkeit zuweilen erstarrt; sammelt man diese auf einem Filter, so bilden sie nach dem Trocknen eine röthlich braune, leichte, poröse Masse, welche in Wasser, Säuren und Alkalien nicht, in Alkohol dagegen löslich ist.

Coniin $C_8H_{15}N \left[N \left\{ \begin{matrix} C_8H_{14} \\ H \end{matrix} \right. \right]$.

§. 1428. Diese Basis findet sich in allen Theilen des Schierlings (Conium maculatum), namentlich im Samen. — Die zerquetschten Samen werden mit Natronlauge destillirt, so lange das Uebergehende noch alkalisch reagirt; das Destillat neutralisirt man mit verdünnter Schwefelsäure, verdunstet die wässrige Lösung bis zur Syrupsconsistenz und behandelt den Rückstand mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, welches das schwefelsaure Ammoniak ungelöst lässt; die wieder zum Syrup verdunstete weingeistige Lösung wird mit concentrirter Kalilauge destillirt, das übergehende Coniin mit etwas Kalihydrat oder Chlorcalcium entwässert und im Vacuum rectificirt. — Häufig ist das Coniin mit Methylconiin vermischt.

Farbloses Oel, von 0,878 spec. Gew., penetrant und unangenehm riechend, in Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen in jedem

Verhältniss löslich, in Wasser wenig löslich und zwar in kaltem mehr, als in warmem; es siedet bei 212⁰. An der Luft scheidet es bald eine braune, harzige Materie ab. Es ist sehr giftig.

Das Coniin liefert bei der Destillation mit Salpetersäure oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure Buttersäure; von Salzsäuregas wird es anfangs purpurn, später blau gefärbt; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt es sich.

Chlor entwickelt mit dem Coniin dichte weisse, nach Citronen riechende Dämpfe; kühlt man das Coniin ab, so entsteht eine weisse, krystallinische, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Masse.

Werden Brom und Coniin im luftleeren Raum neben Schwefelsäure gestellt, so bildet sich ein schwarzes Product, das aus der wässrigen, mit Thierkohle entfärbten Lösung lange farblose, über 100⁰ schmelzende Prismen absetzt.

Beim Vermischen weingeistiger Lösungen von Jod und Coniin wird ein brauner Niederschlag gebildet, der sich in der Flüssigkeit wieder löst und beim Verdunsten derselben eine in Wasser lösliche, krystallisirbare Verbindung hinterlässt.

Jodäthyl führt das Coniin in Aethyl-Coniin über. Cyansäure-Aethyläther löst es mit Wärmeentwickelung und beim Erkalten scheidet sich ein Harnstoff ab.

Das Coniin reagirt stark alkalisch und scheint das Ammoniak auszutreiben. Es fällt die Eisenoxyd-, Quecksilberoxydul- und Zinnoxydulsalze, bringt in salpetersaurem Silberoxyd einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag hervor und giebt mit Kupfervitriol einen in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslichen Niederschlag; es scheint mit schwefelsaurer Thonerde einen Alaun zu bilden.

Die Coniinsalze sind schwierig krystallisirbar, löslich in Wasser, Alkohol und einer Mischung von Alkohol und Aether, aber nicht in reinem Aether; beim Verdunsten ihrer Lösungen an der Luft werden sie zersetzt.

Salzsaures Coniin. Farblose, zerfliessliche Blätter. — Mit Platinchlorid geht es eine in Prismen krystallisirende Verbindung $C_8H_{15}N, HCl, PtCl_2$ ein, die in kaltem Wasser, Alkohol und Aether wenig, in kochendem Alkohol leicht löslich ist und etwas über 100⁰ schmilzt und Coniin entwickelt. Das Coniin wird beim Kochen mit überschüssigem Platinchlorid zersetzt, wobei Kohlensäure und der Geruch nach Buttersäure auftreten und im Rückstande mehrere krystallisirende Verbindungen bleiben. — Sublimat bringt in einer Coniinlösung einen gelben Niederschlag hervor: $C_8H_{15}N, 4\,HgCl$.

Das schwefelsaure Coniin ist gummig, das salpetersaure Coniin zerfliesslich, das essigsaure Coniin scheint nicht zu krystallisiren und das weinsaure Salz bildet beim Verdunsten seiner Lösungen eine braune Masse, worin sich kleine Körner absetzen.

Das Coniin ist eine Imidbasis.

§. 1429. Methyl-Coniin $C_9H_{17}N\left[N\begin{cases}C_8H_{14}\\C\ H_3\end{cases}\right]$. Es findet sich häufig im käuflichen Coniin und kann durch Destillation des Methyl-Aethyl-Coniinoxydhydrats erhalten werden.

Farbloses, dem reinen Coniin gleichendes Oel. Mit Jodäthyl zusammengebracht, verwandelt es sich in Methyl-Aethyl Coniinjodid.

§. 1430. Aethyl-Coniin $C_{10} H_{19} N \left[N \begin{cases} C_8 H_{14} \\ C_2 H_5 \end{cases}\right]$. Man erhitzt in einem zugeschmolzenen Rohre Coniin mit Jodäthyl im Wasserbade eine halbe Stunde, löst das Product in Wasser und scheidet durch Destillation mit Kali das Aethylconiin ab, welches nach dem Entwässern mit Chlorcalcium in einer Wasserstoffatmosphäre rectificirt wird. — Farbloses, wie Coniin riechendes Oel, leichter als Wasser und leicht löslich darin. Mit Jodäthyl verwandelt es sich in Diäthyl-Coniinjodid.

Salzsaures Aethyl-Coniin. Neben concentrirte Salzsäure gestellt verwandelt sich das Aethyl-Coniin in einen Krystallbrei, aus sehr zerfliesslichen, mikroscopischen Nadeln bestehend. Mit einer weingeistigen Platinchloridlösung vermischt scheidet sich beim Verdunsten über Schwefelsäure ein gelbes Krystallpulver aus, das einmal gebildet in Alkohol schwer löslich ist; die Zusammensetzung ist $C_{10} H_{19} N, HCl, PtCl_2$. — Goldchlorid fällt aus der salzsauren Verbindung ein roth-gelbes, krystallinisch erstarrendes Oel, das sich aus heisser Flüssigkeit in gelben Krystallen absetzt. — Sublimat bringt in der concentrirten Lösung des salzsauren Salzes einen weissen harzigen Niederschlag hervor; in verdünnten Lösungen bilden sich Tafeln.

Bromwasserstoffsaures Aethyl-Coniin und Jodwasserstoffsaures Aethyl-Coniin krystallisiren nicht.

§. 1431. Methyl-Aethyl-Coniinoxydhydrat $C_{11} H_{23} NO_2$ $[N (C_8 H_{14}) (C H_3) (C_2 H_5) H O_2]$. Man erhält es in Lösung bei Digestion des Jodürs mit frisch gefälltem Silberoxyd; diese Lösung ist geruchlos, schmeckt bitter, reagirt alkalisch, greift, wenn sie concentrirt ist, die Haut wie Kali an, nimmt aus der Luft Kohlensäure auf, zersetzt sich nicht beim Kochen und zerfällt beim Erhitzen nach der Concentration in Wasser, Elayl und Methyl-Coniin.

$$C_{11} H_{23} NO_2 = 2HO + \underset{\text{Elayl.}}{C_2 H_4} + \underset{\text{Methyl-Coniin.}}{C_9 H_{17} N}.$$

Mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohre erhitzt entstehen Alkohol und das Jodür.

Methyl-Aethyl-Coniinchlorür ist krystallisirbar.

Platinchlorid setzt beim Vermischen mit der verdünnten Lösung dieses Salzes gelbe Octaeder ab, $C_{11} H_{22} NCl, PtCl_2$, die nicht in Alkohol und Aether, wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser löslich sind. — Goldchlorid fällt gelbe, bald krystallinisch werdende Flocken, und nach dem Vermischen mit der heissen Lösung krystallisiren feine, schon unter 100° schmelzende Nadeln heraus. $C_{11} H_{22} NCl, AuCl_3$. — Sublimat bildet einen weissen Niederschlag $C_{11} H_{22} NCl$, 6HgCl, der in heissem Wasser schmilzt und sich löst; aus der Lösung setzt sich ein andres Salz mit 5HgCl ab.

Methyl-Aethyl-Coniinjodür $C_{11} H_{22} NJ$. Jodäthyl wirkt schon in der Kälte auf Methyl-Coniin ein und sehr rasch bei 100°; es bilden sich farblose in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Alkalien unlösliche Nadeln, die auch beim Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt werden.

Das schwefelsaure, salpetersaure, kohlensaure, oxalsaure und essigsaure Salz sind krystallisirbar und leicht löslich.

§. 1432. Diäthyl-Coniinoxydhydrat $C_{12}H_{25}NO_2$. Die Lösung dieser Ammoniumbasis, durch Zersetzung des Jodürs mit Silberoxyd dargestellt, ist geruchlos, schmeckt bitter und reagirt alkalisch.

Die Platinverbindung $C_{12}H_{24}NCl, PtCl_2$ wird beim Verdunsten einer Lösung des Diäthyl-Coniinchlorürs mit Platinchlorid im Wasserbade als krystallinisches Salz erhalten. — Goldchlorid bildet einen gelben, aus heisser Lösung in krystallinisch erstarrenden Tropfen sich ausscheidenden Niederschlag. — Sublimat fällt Flocken, die aus heisser Lösung in mikroscopischen Krystallen anschiessen.

Diäthyl-Coniinjodür. Aethyl-Coniin verwandelt sich mit Jodäthyl in 12 Stunden in eine krystallinische Masse; die kleinen Krystalle des Jodürs sind leicht in Wasser und Alkohol, weniger in Aether löslich.

Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$. *)

§. 1433. In den verschiedenen Tabacksorten ist es wahrscheinlich als äpfelsaures oder citronensaures Salz enthalten; die Menge desselben schwankt zwischen 2—7 pCt. — Der heisse, wässrige Auszug des Tabacks wird bis zur Erstarrung eingedampft, mit dem doppelten Vol. Alkohol geschüttelt und die das Nicotin enthaltende Lösung von dem ungelöst bleibenden äpfelsauren Kalk abgegossen; der grösste Theil des Weingeists wird von der Lösung abdestillirt, dann concentrirte Kalilauge zugesetzt und mit Aether geschüttelt, welcher das Nicotin aufnimmt; setzt man zu dieser ätherischen Lösung gepulverte Oxalsäure, so setzt sich oxalsaures Nicotin als Syrup ab, den man mit Aether wäscht und mit Kali zerlegt; das abgeschiedene Nicotin wird bei der Destillation in einer Wasserstoffatmosphäre farblos erhalten. — Der Tabacksrauch enthällt ebenfalls Nicotin. — Das Nicotin ist ein farbloses Oel, von scharfem Tabacks-Geruch und Geschmack; das spec. Gew. ist bei 4° 1,033, bei 30° 1,018, bei 50° 1,0006 und bei 101° 50,9424; die Dampfdichte ist 5,578 und der Siedepunkt liegt ungefähr bei 250°; es lenkt die Polarisationsebene nach links. — An der Luft wird es braun und absorbirt Sauerstoff; bei der Destillation zersetzt es sich etwas und verbreitet heftig reizende Dämpfe, so dass man in einem Zimmer, in welchem nur ein Tropfen des Nicotins verdampft ist, kaum athmen kann; mit Wasserdämpfen lässt es sich unzersetzt destilliren. — In Wasser, Alkohol, Aether und den fetten Oelen ist es leicht, in Terpentinöl wenig löslich; an feuchter Luft zieht es reichlich Wasser an (bis zu 177 pCt.) und erstarrt darauf in einer Mischung von Kochsalz und Schnee; das wasserfreie Nicotin wird bei — 10° noch nicht fest. — Es löst in der Wärme Schwefel, aber nicht Phosphor. — Das Nicotin ist sehr giftig.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Nicotin in der Kälte roth, beim Erwärmen tritt Trübung ein und in der Siedhitze wird es schwarz und entwickelt schweflige Säure.

*) Diese Formel entspricht 4 Vol. Dampf und giebt mit ebensoviel Schwefelsäure ein neutrales Salz, als von NH_3 gesättigt wird. — Das Nicotin leitet sich danach vom Typus $N_2\left\{\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right.$ ab, in welchem 3H durch das Radical C_5H_7 substituirt sind: $N_2\left\{\begin{matrix}C_5H_7\\C_5H_7\end{matrix}\right.$.

Mit kalter Salzsäure entwickelt es dicke Nebel, beim Kochen damit färbt es sich violett.

Salpetersäure färbt es gelb unter Entwickelung rother Dämpfe, bei anhaltendem Kochen entsteht eine schwarze Masse. Von Chlorsäure wird das Nicotin schnell zersetzt.

Chlor wirkt energisch auf das Nicotin ein, färbt es roth und entwickelt Salzsäure; im Sonnenlichte und bei 80⁰ entstehen lange Nadeln, die in höherer Temperatur wieder verschwinden. — Jodwasser bringt in Nicotinlösung einen gelben Niederschlag hervor, beim Vermischen ätherischer Lösungen von Jod und Nicotin entsteht Jodnicotin.

Jod- und Bromäthyl bilden mit dem Nicotin die Jodüre oder Bromüre von Aethylnicotin. — Cyansäure-Aethyläther erzeugt einen in Blättern krystallisirenden Körper.

Das Nicotin reagirt stark alkalisch.

Die Nicotinsalze sind in reinem Zustande geruchlos, meistens zerfliesslich, schwer krystallisirbar und leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich.

Zur quantitativen Bestimmung des Nicotins im Taback werden 10 Grm. desselben mit ammoniakhaltigem Aether extrahirt; man treibt den Aether und das Ammoniak durch Erwärmen aus und bestimmt das Nicotin mit titrirter Schwefelsäure.

Die wässrige Nicotinlösung fällt Sublimat, Bleizucker, Zinnchlorür und Zinnchlorid weiss, Zinksalze weiss, essigsaures Kupferoxyd blau und diese Niederschläge sind im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich; Eisenoxydsalze gelb, Manganoxydulsalze weiss, Chloroxydsalze grau, Chlorcobalt blau, der Niederschlag wird bald grün und löst sich wenig im Ueberschuss des Nicotins; in Platinchlorid bringt sie einen gelben, in Goldchlorid einen röthlich gelben, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag hervor. — In Gerbsäurelösung bringt sie einen weissen Niederschlag hervor.

Salzsaures Nicotin $C_{10}H_{14}N_2, 2HCl$. Mit Salzsäuregas kann das Salz in langen weissen Nadeln erhalten werden, die an der Luft zerfliessen und sich leicht in Alkohol, nicht in Aether lösen; sie sind flüchtiger als das Nicotin. Die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts. — Mit Platinchlorid entsteht in der Lösung des salzsauren Nicotins ein gelber, krystallinischer Niederschlag $C_{10}H_{14}N_2, 2(HCl, PtCl_2)$, der nicht in Weingeist und Aether und wenig in kaltem Wasser löslich ist. Nicotin bringt in der salzsauren Lösung des Platinchlorürs einen gelben krystallinischen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag ($C_{10}H_{14}N_2, 2(PtCl, 2HCl)$ hervor; beim Verdunsten der davon filtrirten Flüssigkeit im Vacuum schiessen Krystalle von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2$, $(PtCl, HCl)$ an. — Ueberschüssige Sublimatlösung bringt in der salzsauren Nicotinlösung einen weissen, aus kochendem Wasser in Nadeln krystallisirenden Niederschlag $C_{10}H_{14}N_2, HCl, 8HgCl$ hervor. Setzt man nur so lange Sublimatlösung hinzu, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, so setzen sich nach einigen Tagen lange Prismen ab, die in Alkohol und kaltem Wasser wenig löslich sind, in kochendem Wasser schmelzen und sich zersetzen, in angesäuertem Wasser leicht und ohne Zersetzung löslich sind; ihre Zusammensetzung ist $C_{10}H_{14}N_2$, $6HgCl$. — Aus der Sublimatlösung fällt Nicotin einen weissen krystallinischen Niederschlag $C_{10}H_{14}N_2, 2HgCl$. — Wird die salzsaure Nicotinlösung mit Cyanquecksilber verdunstet, so krystallisirt ein Salz in seidenglänzenden Nadeln heraus ($C_{10}H_{14}N_2, 5HgCl, HgCy$).

Nicotin-Quecksilberjodid. — $C_{10}H_{14}N_2, 2HgJ$. Quecksilberjodid wird mit Nicotin zusammengerieben und die Masse mit heissem Wasser ausgezogen. Farblose Blättchen. — $C_{10}H_{14}N_2, 2(HJ, HgJ)$. Lösungen von Nicotin und Quecksilberjodid in Jodwasserstoffsäure werden vermischt; nach einiger Zeit krystallisiren kleine gelbliche Prismen heraus, die von kochendem Wasser zersetzt werden.

Schwefelsaures Nicotin $2C_{10}H_{14}N_2,S_2H_2O_8$. In Wasser und Alkohol leicht lösliche, nicht krystallisirende Verbindung.

Salpetersaures Silberoxyd-Nicotin. — $C_{10}H_{14}N_2,NAgO_6$. Verdünnte alkoholische Nicotinlösung wird mit überschüssiger alkoholischer Lösung des salpetersauren Silberoxyds vermischt. Farblose Prismen. — $2C_{10}H_{14}N_2, NAgO_6$ Prismen, die bei Anwendung von überschüssiger Nicotinlösung entstehen.

Phosphorsaures Nicotin bildet leicht lösliche Blättchen.

Essigsaures Nicotin ist syrupartig.

Oxalsaures Nicotin bildet Krystalle, die nicht in Aether, leicht in Wasser und kochendem Alkohol löslich sind.

Weinsaures Nicotin. Leicht lösliche Krystallkörner.

Das Nicotin ist eine Nitrilbasis. — Bei Behandlung mit Jodmethyl u. s. w. scheint es sich zu spalten, so dass in das Methyl-Nicotin nur die Atomgruppe C_5H_7N eintritt. (Vergl. §. 1436.)

§. 1434. Jodnicotin $2C_{10}H_{14}N_2, 6J$. — Aetherische Lösungen von Jod und Nicotin werden vermischt; sind die Lösungen concentrirt, so geräth der Aether ins Kochen und nach einiger Zeit bildet sich ein Krystallbrei, sind sie verdünnt, so scheiden sich schön rubinrothe Nadeln ab. — Sie schmelzen bei 100°, zersetzen sich erst in viel höherer Temperatur, entwickeln aber schon mit Wasser erwärmt unter 100° Joddämpfe. Mit Kalilauge übergossen wird Nicotin in Freiheit gesetzt und es bilden sich Jodkalium und jodsaures Kali. — Metallisches Zink greift sie bei 200° nicht an. Cyangas lässt sie unverändert. Die mit Salzsäure gesättigte verdünnte alkoholische Lösung liefert beim Verdunsten im Vacuum rothe Blättchen $2C_{10}H_{14}N_2, 6J, 2HCl$.

§. 1435. Methyl-Nicotinoxydhydrat $C_6H_{11}NO_2$ $\left[\begin{matrix}N(C_5H_7)(CH_3\\ H\end{matrix}\Big\}O_2\right]$. Das Jodür wird mit Silberoxyd digerirt und die filtrirte Lösung im Wasserbade verdunstet, wobei eine nicht krystallisirbare Masse bleibt. — Die Lösung ist geruchlos, schmeckt bitter, reagirt alkalisch, wirkt auf die Haut wie Kali; fällt Eisen- und Kupfersalze und löst Thonerde.

Das Chlorür krystallisirt schwierig. Platinchlorid bringt in der Lösung einen Niederschlag, $C_6H_{10}NCl, PtCl_2$, hervor, der sich aus heissem Wasser als Krystallpulver absetzt. Goldchlorid fällt eine gelbe Verbindung: $C_6H_{10}NCl, AuCl_3$; Sublimat eine weisse, aus kochendem Wasser in warzigen Krystallen anschiessende Verbindung $C_6H_{10}NCl, 4HgCl$.

Das Jodür $C_6H_{10}NJ$ entsteht bei Einwirkung von Jodmethyl auf Nicotin; die Mischung erhitzt sich und erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse, die aus heissem Wasser in glänzenden Krystallen anschiesst; Jodmethyl ist darauf bei 100° ohne Einwirkung. Von Kali wird es nicht zersetzt.

Das Fluorür krystallisirt nicht.

Das schwefelsaure, salpetersaure und sulfocyansaure Salz sind schwierig krystallisirt zu erhalten. — Das essigsaure, oxalsaure und weinsaure Salz sind nicht krystallisirbar.

§. 1436. Aethyl-Nicotinoxydhydrat $C_7H_{13}NO_2$ $\left[\begin{matrix}N(C_5H_7)(C_2H_5)\\ H\end{matrix}\Big\}O_2\right]$. Das Jodür und Bromür werden mit

frisch gefälltem Silberoxyd digerirt. — Die farblose Lösung des Oxydhydrats ist geruchlos, schmeckt bitter, reagirt stark alkalisch, wirkt in concentrirtem Zustande auf die Haut wie Kali, zieht Kohlensäure aus der Luft an, treibt das Ammoniak aus, fällt die Metalloxyde und zersetzt sich beim Verdunsten unter Abscheidung brauner, nach faulen Fischen riechender Tropfen. — Die Salze scheinen alle in Wasser löslich zu sein.

Das Chlorür erhält man beim Verdunsten im Vacuum als strahlige Masse. Platinchlorid bringt in der Lösung einen anfangs gelben und flockigen, später orangefarben und krystallinisch werdenden Niederschlag hervor: $C_7 H_{12} NCl, PtCl_2$; aus heissem Wasser krystallisirt es in Prismen. — Goldchlorid erzeugt einen gelben, aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirenden Niederschlag $C_7 H_{12} NCl, AuCl_3$. — Sublimat fällt weisse Flocken, $C_7 H_{12} NCl, 3HgCl$, die aus heissem Wasser in warzigen Krystallen anschiessen.

Das Bromür, aus Nicotin und Bromäthyl erhalten, besteht aus zerfliesslichen und in absolutem Alkohol löslichen Krystallen.

Das Jodür $C_7 H_{12} NJ$ entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur aus Nicotin und Jodäthyl, schneller bei 100°. Es ist zerfliesslich, in Weingeist und Aether weniger löslich, und krystallisirt aus kochendem Weingeist in weissen, warzenförmigen Krystallen. Bei trockner Destillation geht es zum Theil unzersetzt über und zerfällt zum Theil in Nicotin-Jodäthyl.

Das schwefelsaure, salpetersaure, essigsaure und oxalsaure Salz sind nicht oder kaum krystallisirbar.

§. 1437. Amyl-Nicotinoxydhydrat. Aus dem Jodür wird es mit Silberoxyd abgeschieden. — Die Lösung fällt Kupfer- und Eisenoxydsalze und löst Thonerde. Die Salze scheinen unkrystallisirbar.

Die Platinchloridverbindung $C_{10} H_{18} NCl, PtCl_2$ ist ein gelber Niederschlag. Das Jodür wird durch mehrtägiges Erhitzen von Jodamyl und Nicotin im Wasserbade erhalten und ist eine syrupartige Masse.

§. 1438. Nicotianin $C_{23} H_{32} N_2 O_6$ (?). Bei der Destillation der Tabacksblätter mit Wasser geht eine trübe Flüssigkeit über, aus der sich nach einigen Tagen geringe Mengen einer krystallinischen Substanz absetzen. — Sie ist flüchtig, riecht schwach nach Tabacksrauch, löst sich nicht in Weingeist und Aether, löst sich in Kali, aber nicht in verdünnten Säuren und soll bei der Destillation mit Kali Nicotin geben.

Alkaloide des Opiums.

§. 1439. Das Opium ist der eingetrocknete Milchsaft der grünen Samenkapsel von Papaver somniferum und enthält mehrere Alkaloide, theils an Meconsäure (§. 1357), theils an Mineralsäuren gebunden. — Die näher untersuchten sind:

Morphin	$C_{17} H_{19} NO_6 + 2$ aq.
Codein	$C_{18} H_{21} NO_6 + 2$ aq.
Thebain	$C_{19} H_{21} NO_6$.
Papaverin	$C_{20} H_{21} NO_8$.

Narcotin $C_{23} H_{25} NO_{14}$.
Narcein $C_{23} H_{29} NO_{18}$.

Morphin $C_{17} H_{19} NO_6 + 2$ aq.

§. 1440. Es ist das erste Alkaloid, welches 1816 von Sertürner entdeckt wurde. — Opium wird mit (3 Thl.) warmem Wasser digerirt, ausgepresst und der Rückstand noch zweimal auf gleiche Weise behandelt; die Auszüge concentrirt man und giesst sie in kochende Kalkmilch (aus $^1/_4$ Thl. Kalk und 8 Thl. Wasser bereitet), welche das Morphin löst; nachdem man einige Zeit gekocht hat, colirt man, kocht den Rückstand noch zweimal mit Wasser aus, dampft die Flüssigkeit bis auf das doppelte Gewicht des angewandten Opiums ein, filtrirt wieder und versetzt das heisse Filtrat mit Salmiak; der Niederschlag von Morphin wird in Salzsäure gelöst und das salzsaure Morphin durch Krystallisation gereinigt, mit Ammoniak zersetzt und das gefällte Morphin aus Weingeist umkrystallisirt. — Opium wird erst mit dem dreifachen und dann noch mit dem doppelten Gewicht kalten Wassers behandelt; die Auszüge versetzt man mit gepulvertem Marmor ($^1/_{10}$ vom Opium), verdunstet sie unter 100° zur Syrupsconsistenz, löst sie in dem $1^1/_2$ fachen Gewicht des Opiums kalten Wassers, filtrirt den meconsauren Kalk ab, dampft das Filtrat auf $^1/_4$ Vol. ab, versetzt es noch warm mit ($^1/_{20}$ vom Opium) Chlorcalcium, das in seinem doppelten Gewicht Wasser gelöst ist und Salzsäure ($^1/_{100}$ vom Opium) und lässt es 14 Tage stehen; das nach dieser Zeit abgeschiedene salzsaure Morphin und Codein presst man ab, vertheilt sie in etwas Wasser und presst wieder ab, krystallisirt sie aus kochendem Wasser ein, löst die Krystalle in heissem Weingeist, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und fällt endlich mit Ammoniak das reine Morphin aus der salzsauren Verbindung; das Codein wird nicht gefällt.

Sehr unreines Morphin wird vortheilhaft auf folgende Art gereinigt. Man löst es in Salzsäure, fällt mit essigsaurem Bleioxyd, behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und concentrirt die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit, woraus reines salzsaures Morphin auskrystallisirt.

Soll Morphin vom Narcotin getrennt werden, so kann das Gemenge in Salzsäure gelöst und mit Kochsalz versetzt werden, worauf sich das Narcotin in einigen Tagen abscheidet; oder man verdampft die Lösung, aus welcher salzsaures Morphin krystallisirt, während das Narcotin in der Lösung bleibt; oder man giesst überschüssige Kalilauge in die salzsaure Lösung, welche nur das Narcotin fällt.

Das Morphin krystallisirt in farblosen, kurzen, rhombischen Prismen, ist geruchlos und schmeckt sehr bitter. Es ist kaum in kaltem, in etwa 500 Thl. kochendem Wasser, wenig in kaltem, viel leichter in kochendem Weingeist, nicht in Aether und den flüchtigen Oelen löslich; von Kali, Natron und Kalkmilch wird es leicht, von Ammoniak kaum gelöst. Die weingeistige Lösung reagirt alkalisch und lenkt die Polarisationsebene nach links ab. — Beim Erwärmen schmilzt das Morphin, verliert das Krystallwasser und erstarrt beim Erkalten strahlig; bei stärkerem Erhitzen verkohlt es. — Das Morphin ist sehr giftig.

Concentrirte Salpetersäure färbt das Morphin gelbroth, welche Farbe bald in gelb übergeht. Beim Kochen des entstehenden Products mit Kali entwickelt sich ein flüchtiges Alkali.

Bei Behandlung mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure entsteht eine braune, amorphe, sauer reagirende und in Wasser lösliche Substanz.

Morphin reducirt Jodsäure- und Ueberjodsäurelösung unter Abscheidung von Jod; aus Goldchlorid scheidet es Gold, aus Silberlösung nach einiger Zeit Silber ab. — Die Lösung von übermangansaurem Kali färbt es grün. — Wird eine neutrale Morphinlösung mit einem Eisenoxydsalz zusammengebracht, so nimmt die Flüssigkeit eine blaue Farbe an, welche durch Wärme, Säuren und Alkohol wieder verschwindet; das Eisenoxyd wird zu Oxydul reducirt.

Wird Chlor in Wasser geleitet, in welchem Morphin vertheilt ist, so bildet sich eine orangefarbene Lösung; bei fortgesetztem Einleiten des Chlors scheiden sich Flocken ab. Jod bildet mit dem Morphin eine eigenthümliche Verbindung.

Verdampft man eine Lösung des Morphins in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, so fällt Wasser einen weissen, amorphen Niederschlag, Sulfomorphid genannt; dieser färbt sich mit der Zeit grün, namentlich in höherer Temperatur und löst sich in kochendem Wasser mit smaragdgrüner Farbe; von Alkohol und Aether wird er nicht, von Säuren leicht gelöst.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 200° entwickelt das Morphin Methylamin.

Jodmethyl und Jodäthyl verwandeln das Morphin in höherer Temperatur in jodwasserstoffsaures Methyl-Morphin und Aethyl-Morphin.

Die Salze des Morphins sind meistens krystallisirbar, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; ihre Lösungen werden von Ammoniak und den kohlensauren Alkalien gefällt.

Salzsaures Morphin $C_{17}H_{19}NO_6, HCl + 6\,aq.$ Seidenglänzende Nadeln, in 1 Thl. kochendem, in 16 — 20 Thl. kaltem Wasser und sehr leicht in Alkohol löslich. — Platinchlorid bringt in der Lösung einen gelben käsigen Niederschlag, $C_{17}H_{19}NO_6, HCl, PtCl_2$, hervor, der in heissem Wasser schmilzt und sich etwas darin löst. — Sublimat fällt eine weisse, krystallinische Verbindung $C_{17}H_{19}NO_6, HCl, 4HgCl$; aus dem Filtrat setzen sich seidenglänzende Krystalle ab.

Jodwasserstoffsaures Morphin $C_{17}H_{19}NO_6, HJ + 3\,aq.$ (?) Kleine, glänzende, ziemlich lösliche Prismen.

Fluorwasserstoffsaures Morphin. Farblose Nadeln, wenig in Wasser, nicht in Alkohol und Aether löslich.

Salpetersaures Morphin. Sternförmig vereinigte Nadeln, in $1\frac{1}{2}$ Thl. Wasser löslich.

Chlorsaures Morphin. Feine Prismen.

Ueberchlorsaures Morphin $C_{17}H_{19}NO_6, ClHO_8 + 4\,aq.$ Federförmig vereinigte Nadeln, die in Wasser und Alkohol ziemlich löslich sind, bei 150° schmelzen und in höherer Temperatur explodiren.

Schwefelsaures Morphin $2C_{17}H_{19}NO_6, S_2H_2O_8 + 10\,aq.$ Seidenglänzende, büschelförmig vereinigte Prismen, leicht löslich in Wasser.

Unterschwefligsaures Morphin $2C_{17}H_{19}NO_6, S_4H_2O_6 + 8\,aq.$ In kaltem Wasser ziemlich lösliche Nadeln, die beim Vermischen von salzsaurem Morphin mit unterschwefligsaurem Natron entstehen.

Phosphorsaures Morphin. Man kennt ein neutrales und saures Salz, welche beide krystallisiren. Phosphorsaures Natron fällt die Lösungen der Morphinsalze.

Kohlensaures Morphin. Morphin löst sich in stark mit Kohlensäure

übersättigtem Wasser und in niedriger Temperatur setzen sich Prismen des kohlensauren Salzes ab.

Ferrocyanwasserstoffsaures Morphin. Leicht veränderliche Nadeln, aus der Lösung des Morphins und der Ferrocyanwasserstoffsäure in Weingeist sich absetzend.

Ferricyanwasserstoffsaures Morphin. Gelber, krystallinischer Niederschlag, den Ferricyankalium in salzsaurem Morphin erzeugt.

Cyanursaures Morphin. Kleine Prismen.

Sulfocyansaures Morphin $C_{17}H_{19}NO_6, CyHS_2$. Kleine, glänzende, bei 100° schmelzende Nadeln, bei Sättigung einer weingeistigen Morphinlösung mit Sulfocyansäure entstehend.

Harnsaures Morphin. Concentrisch vereinigte Prismen, die beim Kochen von Harnsäure und Morphin mit Wasser aus der heiss filtrirten Flüssigkeit sich absetzen.

Ameisensaures Morphin. Kleine, leicht lösliche Prismen.

Essigsaures Morphin. Bei freiwilliger Verdunstung der Lösung in Nadeln anschiessend; sie sind in Wasser leicht, in Alkohol weniger löslich und die Lösung verliert beim Verdunsten in der Wärme Essigsäure.

Valeriansaures Morphin. Grosse, fettig aussehende Krystalle.

Weinsaures Morphin. Neutrales $2C_{17}H_{19}NO_6, C_4H_6O_{12} + 6\,aq$. In Wasser und Alkohol lösliche, warzige Krystalle, deren Lösung nicht von den kaustischen und kohlensauren Alkalien gefällt wird. — Saures $C_{17}H_{19}NO_6, C_4H_6O_{12} + aq$. Lange büschelförmig vereinigte Prismen, die beim freiwilligen Verdunsten der mit Weinsäure versetzten Lösung des vorigen Salzes entstehen.

Mellithsaures Morphin. Feine Nadeln, in kaltem Wasser mehr löslich als in heissem.

Gerbsaures Morphin. Der frisch bereitete Galläpfelauszug bringt in der Lösung eines Morphinsalzes einen käsigen Niederschlag hervor.

§. 1441. Jodmorphin. Gleiche Theile Jod und Morphin lösen sich in kochendem Wasser und bei freiwilliger Verdunstung scheidet sich das Jodmorphin als braunrothe Masse ab; es bildet sich auch beim Eintragen von Jod in schwefelsaure Morphinlösung und Erhitzen der Flüssigkeit. — In Säuren und Alkalien ist es in der Wärme löslich, scheidet sich aber beim Erkalten wieder ab. Wird es mit Quecksilber und etwas Alkohol zusammengerieben, so wird das Quecksilber in Jodür verwandelt und beim Behandeln mit Alkohol entsteht eine etwas gefärbte Lösung, die bei der Verdunstung eine amorphe Masse hinterlässt.

§. 1442. Methyl-Morphin $C_{17}H_{18}(CH_3)NO_6$. Aus dem Jodür mit Silberoxyd abgeschieden bildet es eine braune amorphe Masse, die durch Jodmethyl angegriffen wird.

Das jodwasserstoffsaure Methyl-Morphin $C_{17}H_{18}(CH_3)NO_6, HJ + 2\,aq$ entsteht bei Einwirkung des Jodmethyls auf Morphin in weingeistiger Lösung. Aus heissem Weingeist schiesst es in farblosen Nadeln an.

§. 1443. Aethyl-Morphin $C_{17}H_{18}(C_2H_5)NO_6$. Die Lösung des Jodürs wird mit Silberoxyd zersetzt; es bildet sich eine gefärbte kaustische Lösung, welche beim Verdunsten eine amorphe, sehr gefärbte Masse hinterlässt.

Jodwasserstoffsaures Aethyl-Morphin $C_{17}H_{18}(C_2H_5)NO_6, HJ + aq$. Morphin, Jodäthyl und absoluter Weingeist werden im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Das krystallinische Product wird

aus heissem Wasser umkrystallisirt, woraus es in feinen Nadeln anschiesst; in absolutem Alkohol ist es wenig, in gewöhnlichem mehr und in kochendem Wasser leicht löslich.

Codein $C_{18} H_{21} NO_6 + 2$ aq.

§. 1444. Der concentrirte und mit Chlorcalcium vermischte Opiumauszug wird durch Filtration von gefälltem meconsaurem Kalk befreit, zur Krystallisation verdunstet, die aus salzsaurem Morphin und Codein bestehende Krystallmasse mit Thierkohle entfärbt, aus der wässrigen Lösung derselben das Morphin mit Ammoniak gefällt und die Mutterlauge, welche Salmiak und salzsaures Codein enthält, verdunstet; es krystallisirt zuerst salzsaures Codein heraus, dessen Lösung in heissem Wasser man mit concentrirter Kalilauge versetzt, worauf das Codein sich theils in bald erstarrenden Oeltropfen, theils beim Erkalten der Flüssigkeit in Krystallen abscheidet; beim Verdunsten der Flüssigkeit werden zuerst noch Krystalle von Codein, später Krystalle von Morphin erhalten, welches durch die erste Fällung mit Ammoniak nicht hinlänglich vom Codein geschieden wird. — Das noch unreine Codein verwandelt man in die salzsaure Verbindung, entfärbt diese mit Kohle, fällt mit Kali wieder das Codein und löst es endlich in Aether, der es beim Verdunsten syrupartig zurücklässt, wenn er wasserhaltig, dagegen in kleinen Krystallen abscheidet, wenn er wasserfrei war. — Aus Wasser und Alkohol krystallisirt das Codein in rhombischen, wasserhaltigen, aus wasserfreiem Aether in wasserfreien Krystallen. Es schmilzt bei 150°, löst sich in 80 Thl. kaltem, in weniger heissem Wasser und leicht in Alkohol und Aether; mit weniger Wasser, als zur Lösung nothwendig ist, gekocht, schmilzt es zu einer öligen Masse; die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab. — Innerlich genommen bewirkt das Codein eine Art Rausch, dem starke Abspannung folgt.

Bei Digestion des Codeins mit Schwefelsäure von mittlerer Concentration im Sandbade entsteht amorphes Codein, das durch kohlensaures Natron aus der Lösung gefällt wird; wird es in Alkohol gelöst, wieder mit Aether gefällt, getrocknet, so ist es ein graues, etwas grünliches Pulver, das unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und durch Aether darauf wieder fällbar ist und mit Säuren amorphe Salze bildet. — Bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure entsteht eine grüne Masse, ähnlich dem Sulfomorphid.

Salpetersäure führt es in Nitrocodein, bei stärkerer Einwirkung in ein gelbes Harz über.

Chlor und Brom bilden Substitutionsproducte, Jod vereinigt sich damit zu Jodcodein, Cyan in die weingeistige Lösung geleitet erzeugt Cyancodein.

In Ammoniak ist das Codein nicht leichter löslich als in Wasser, Zusatz von Kali vermindert die Löslichkeit in letzterem. Bei gelindem Erhitzen mit Kalihydrat entwickeln sich Ammoniak, Methylamin, Trimethylamin und eine krystallisirbare Basis.

Mit Jodäthyl erwärmt entsteht jodwasserstoffsaures Aethyl-Codein.

Das Codein reagirt alkalisch, fällt Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Blei u. s. w. aus ihren Lösungen und bildet mit den Säuren meistens krystallisirbare Salze; aus der Lösung der Salze wird das Codein durch Kali sogleich, durch Ammoniak erst nach einiger Zeit gefällt.

Salzsaures Codein $C_{18}H_{21}NO_6, HCl + 4$ aq. – Strahlenförmig vereinigte, kurze Nadeln, in 20 Theilen kaltem, in weniger heissem Wasser löslich: bei 100° entweicht 1 Aeq. Krystallwasser, bei 121° der Rest, aber gleichzeitig Salzsäure. — Platinchlorid fällt aus der Lösung die Platinverbindung, $C_{18}H_{21}NO_6, HCl, PtCl_2 + 4$ aq., als hellgelbes Pulver, das sich nach einiger Zeit in orangefarbene, krystallinische Körner umsetzt; aus verdünnten Lösungen krystallisirt die Platinverbindung nach einiger Zeit in seidenglänzenden Nadeln. Sublimat erzeugt einen weissen, aus der Lösung in heissem Wasser oder Alkohol in sternförmig vereinigten Krystallen anschiessenden Niederschlag.

Jodwasserstoffsaures Codein $C_{18}H_{21}NO_6, HJ + 2$ aq. In kaltem Wasser schwer lösliche lange Nadeln.

Salpetersaures Codein $C_{18}H_{21}NO_6, NHO_6$. Kleine prismatische Krystalle.

Ueberchlorsaures Codein. Seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Jodsaures Codein. Leicht lösliche Nadeln.

Schwefelsaures Codein $2C_{18}H_{21}NO_6, S_2H_2O_8 + 10$ aq. Lange, strahlenförmig vereinigte Nadeln, leicht in heissem und in 39 Theilen kaltem Wasser löslich.

Unterschwefligsaures Codein $2C_{18}H_{21}NO_6, S_4H_2O_6 + 10$ aq. In Wasser leicht lösliche Prismen, die sich aus einer mit Schwefelammonium versetzten weingeistigen Codeinlösung beim Stehen an der Luft absetzen.

Phosphorsaures Codein $C_{18}H_{21}NO_6, PH_3O_8 + 3$ aq. Die Lösung des Codeins in Phosphorsäure setzt nach Zusatz von Alkohol Blättchen ab.

Cyanwasserstoffsaures Codein krystallisirt nicht.

Ferrocyanwasserstoffsaures Codein wird durch die alkoholische Lösung der Säure aus der alkoholischen Codeinlösung als weisser, nach einiger Zeit sich in Nadeln umsetzender Niederschlag gefällt. — Ferrocyankalium scheidet nach einiger Zeit aus der Lösung des salzsauren Codeins eine krystallinische Verbindung ab.

Sulfocyansaures Codein $C_{18}H_{21}NO_6, CyHS_2 +$ aq. Aus einer Mischung der Lösungen von Sulfocyankalium und salzsaurem Codein setzen sich nach einiger Zeit Nadeln ab.

Oxalsaures Codein $2C_{18}H_{21}NO_6, C_2H_2O_8 + 6$ aq. Kurze Prismen oder Blättchen, in 30 Theilen kaltem Wasser löslich.

Weinsaures Codein krystallisirt nicht.

§. 1445. Chlorcodein $C_{18}H_{20}ClNO_6 + 3$ aq. Zu einer Lösung des Codeins in erwärmter, verdünnter Salzsäure fügt man so lange chlorsaures Kali, bis eine Probe mit Ammoniak einen Niederschlag giebt, fällt darauf mit Ammoniak aus und reinigt den Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Weingeist. — Kleine Prismen, wenig in kochendem Wasser und Aether, leicht in Alkohol löslich; sie verlieren bei 100° das Krystallwasser. — Von concentrirter Schwefelsäure wird das Chlorcodein in der Kälte gelöst, in der Wärme tritt Verkohlung ein; Salpetersäure zerstört es beim Kochen.

Salzsaures Chlorcodein. Leicht lösliche Nadeln. Platinchlorid bringt in der Lösung einen hellgelben Niederschlag hervor: $C_{18}H_{20}ClNO_6, HCl, PtCl_2$.

Schwefelsaures Chlorcodein $2C_{18}H_{20}ClNO_6, S_2H_2O_8 + 8$ aq. Strahlenförmig vereinigte kurze Prismen, die leicht in kochendem Wasser und Alkohol löslich sind.

§. 1446. Bromcodein $C_{18}H_{20}BrNO_6 + 3\,aq$. Gesättigtes Bromwasser wird in kleinen Portionen auf gepulvertes Codein gegossen, bis alles gelöst ist, das Bromcodein mit Ammoniak aus der Lösung gefällt und aus Weingeist umkrystallisirt. — Kleine weisse Prismen, die sich leicht in Alkohol, kaum in kochendem Wasser und in Aether lösen, bei 100° ihr Krystallwasser verlieren, dann schmelzen und sich in etwas höherer Temperatur zersetzen. — Gegen Schwefelsäure und Salpetersäure verhalten sie sich wie das Chlorcodein.

Salzsaures Bromcodein bildet Nadeln. — Platinchlorid fällt aus der Lösung ein hellgelbes Pulver: $C_{18}H_{20}BrNO_6, HCl, PtCl_2$.

Bromwasserstoffsaures Bromcodein $C_{18}H_{20}BrNO_6, HBr + 2\,aq$. In kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht lösliche kleine Prismen.

§. 1447. Tribromcodein $C_{18}H_{18}Br_3NO_6$. Wird nach Bildung des Bromcodeins mit dem Zusatz des Bromwassers zur Lösung fortgesetzt, so entsteht ein gelber, nach einiger Zeit nicht wieder verschwindender Niederschlag von bromwasserstoffsaurem Tribromcodein, den man mit Wasser auswäscht, in Salzsäure löst und mit Ammoniak zersetzt; der flockige Niederschlag wird in Weingeist gelöst und daraus wieder mit Wasser gefällt. — Amorpher, nach dem Trocknen grauer Niederschlag, der leicht in Alkohol, nicht in Wasser und Aether löslich ist, beim Erhitzen auf dem Platinblech sich bräunt und bei eintretendem Schmelzen sich zersetzt.

In kalter Salzsäure ist es wenig, in heisser mehr löslich.

Die Salze des Tribromcodeins sind amorph und wenig löslich in Wasser.

Die Platinverbindung $C_{18}H_{18}Br_3NO_6, HCl, PtCl_2$, ist ein gelbbraunes Pulver.

Bromwasserstoffsaures Tribromcodein $2\,C_{18}H_{18}Br_3NO_6, 3\,HBr$ ist ein gelbes Pulver.

§. 1448. Jodcodein $2\,C_{18}H_{21}NO_6, 6\,J$. Concentrirte weingeistige Lösungen von Codein und Jod werden vermischt; nach einiger Zeit setzt sich die Verbindung in Krystallen ab. — Diamantglänzende Tafeln, die im durchfallenden Lichte rubinroth, im reflectirten Lichte violett erscheinen, sich nicht in Wasser und Aether, dagegen im Alkohol mit rothbrauner Farbe lösen; bei 100° verlieren sie Jod.

Von concentrirter Schwefelsäure und von Salpetersäure wird das Jodcodein in der Wärme zersetzt. Kochende Kalilauge entzieht ihm das Jod und hinterlässt Codein. Schwefelwasserstoff durch die Lösung geleitet verwandelt es in jodwasserstoffsaures Codein unter Abscheidung von Schwefel. Salpetersaures Silberoxyd fällt nur einen Theil des Jods aus der Lösung des Jodcodeins.

§. 1449. Nitrocodein $C_{18}H_{20}(NO_4)NO_6$. Salpetersäure von 1,060 spec. Gew. wird (nicht bis zum Kochen) erwärmt, gepulvertes Codein eingetragen, und jetzt so lange mit dem Erwärmen fortgefahren, bis der Niederschlag, den eine Probe der Flüssigkeit mit Ammoniak giebt, nach länger fortgesetztem Erwärmen derselben nicht mehr stärker wird; die Operation, bei welcher keine rothen Dämpfe auftreten, ist nach einigen Minuten beendigt; man fällt dann das Nitrocodein mit Ammoniak, verwandelt es in die salzsaure Verbindung, welche durch Umkrystallisiren gereinigt und mit Ammoniak wieder zerlegt wird,

und krystallisirt den Niederschlag aus Weingeist um. — Kleine, seidenglänzende Nadeln, die leicht in Alkohol, wenig in kochendem Wasser und in Aether löslich sind, bei vorsichtigem Erhitzen schmelzen und wieder krystallinisch erstarren, in höherer Temperatur sich mit Heftigkeit zersetzen. — Die weingeistige Lösung wird beim Erwärmen mit Schwefelammonium unter Abscheidung von Schwefel in eine gelbe Base (Azocodein) verwandelt.

Ammoniak und Kali fällen das Nitrocodein aus der Lösung in Säuren als Krystallpulver.

Salzsaures Nitrocodein. Harzige, nicht krystallisirbare Masse. Platinchlorid fällt aus der Lösung ein gelbes Pulver: $C_{18} H_{20} (N O_4) N O_6$, $H Cl$, $Pt Cl_2 + 4$ aq.

Schwefelsaures Nitrocodein $2 C_{18} H_{20} (N O_4) N O_6$, $S_2 H_2 O_8$. Concentrisch vereinigte kurze Nadeln.

Oxalsaures Nitrocodein krystallisirt in gelben Prismen.

§. 1450. Cyancodein $C_{18} H_{21} N O_6$, $2 Cy$. Durch eine concentrirte weingeistige Codeinlösung wird Cyangas geleitet; die Flüssigkeit färbt sich erst gelb, dann braun und setzt allmälig Krystalle von Cyancodein ab, welche aus einer Mischung von Alkohol und Aether umkrystallisirt werden. — Farblose, glänzende kleine Tafeln, die sich wenig in Wasser, aber in Alkohol und Aether lösen; die Lösung in verdünntem Weingeist zersetzt sich beim Abdampfen und liefert Codein.

Mit Salzsäure wird eine krystallisirende, leicht zersetzbare Verbindung erhalten; auch das schwefelsaure und oxalsaure Salz zersetzen sich leicht.

§. 1451. Aethyl-Codein. Die Lösung der Jodwasserstoffverbindung liefert mit Silberoxyd behandelt eine alkalische, beim Abdampfen Kohlensäure anziehende Flüssigkeit; der Rückstand wird von Jodäthyl angegriffen.

Jodwasserstoffsaures-Aethyl-Codein $C_{18} H_{20} (C_2 H_5) N O_6$, $H J$. In absolutem Alkohol gelöstes Codein wird mit Jodäthyl einige Stunden auf 100° erwärmt. Das Product krystallisirt in feinen Nadeln, welche sich leicht in kaltem Wasser lösen.

Thebain $C_{19} H_{21} N O_6$.

§. 1452. Die Mutterlaugen, aus welchen salzsaures Morphin und Codein krystallisirt sind, wenn man diese nach der zweiten §. 1441 beschriebenen Methode darstellt, werden filtrirt und mit Ammoniak gefällt; den aus Narcotin, Thebain und Harz bestehenden Niederschlag presst man zwischen Leinwand aus, rührt ihn mit Wasser an, presst wieder aus und wiederholt diese Operation mehreremal; man kocht dann einen Theil desselben mit Alkohol aus, filtrirt heiss, giesst die Mutterlauge von dem beim Erkalten herauskrystallisirenden Narcotin ab, benutzt sie, um eine neue Menge des Niederschlags darin zu lösen und fährt in dieser Weise fort, bis der ganze Niederschlag gelöst worden ist. — Man entfernt aus der weingeistigen Lösung, aus welcher das Narcotin sich abgeschieden hat, durch Destillation den Weingeist, behandelt den amorphen Rückstand mit heisser verdünnter Essigsäure, versetzt die Lösung mit basisch essigsaurem Bleioxyd bis zur schwach alkalischen Reaction, welches Harz und den Rest des

Narcotins fällt, während Thebain in Lösung bleibt. Aus dieser wird erst mit Schwefelsäure das Blei, darauf mit Ammoniak das Thebain gefällt, welches man durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist reinigt. — Silberglänzende, scharf schmeckende Blättchen, die bei 125⁰ schmelzen, sich in höherer Temperatur zersetzen, nicht in Wasser und den Alkalien, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. — Das Thebain ist sehr giftig.

Concentrirte Schwefelsäure färbt es roth; verdünntere verwandelt es in der Wärme in eine harzige, aus heissem Wasser in mikroscopischen Krystallen anschiessende Substanz.

Concentrirte Salpetersäure wirkt schon in der Kälte ein und die gelbe Lösung entwickelt auf Zusatz von Kali ein flüchtiges Alkali.

Die salzsaure Lösung des Thebains färbt sich beim Abdampfen und lässt eine in Wasser nicht mehr vollständig lösliche Harzmasse.

Chlor und Brom bilden harzige Producte.

Die Salze krystallisiren nicht aus wässriger Lösung.

Salzsaures Thebain $C_{19} H_{21} N O_6, H Cl + 2 aq.$ Thebain wird mit wenig Weingeist angerührt und eine weingeistige Lösung von Salzsäure bis zur vollständigen Lösung zugefügt. Nach einiger Zeit scheiden sich in Wasser leicht, in absolutem Weingeist wenig, in Aether unlösliche Krystalle ab. — Platinchlorid bringt in der Lösung einen Niederschlag hervor $C_{19} H_{21} N O_6, H Cl, Pt Cl_2 + 2 aq.$ — Sublimat fällt eine weisse, krystallinische Verbindung.

Schwefelsaures Thebain wird aus der ätherischen Lösung des Alkaloids theils krystallinisch, theils harzig gefällt.

Papaverin $C_{20} H_{21} N O_8$.

§. 1453. Die Mutterlaugen, welche nach dem ersten Umkrystallisiren des rohen Narcotins bleiben (§. 1452) werden mit basisch essigsaurem Bleioxyd ausgefällt; den Niederschlag pulvert man, kocht ihn mit Alkohol aus, verdunstet den Alkohol von den Auszügen, behandelt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure und concentrirt die salzsaure Lösung, welche nach einigen Tagen Krystalle von salzsaurem Papaverin absetzt; aus dem durch Umkrystallisiren gereinigten Salze fällt man die Basis mit Ammoniak und reinigt diese noch durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. — Farblose, spiessige Krystalle, die nicht in Wasser, wenig in Alkohol und Aether in der Kälte, leichter in der Wärme löslich sind. — Das Papaverin ist nicht giftig.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Papaverin tief blau. — Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Nitropapaverin. — Chlor bildet in der salzsauren Lösung des Papaverins einen grauen Niederschlag, der sich aus der Lösung in kochendem Alkohol beim Erkalten harzartig abscheidet und bei Behandlung mit Ammoniak ein pulverförmiges, basisches Chlorsubstitutionsproduct hinterlässt.

Bromwasser verwandelt das Papaverin in Brompapaverin.

Jod vereinigt sich in mehreren Verhältnissen mit dem Papaverin.

Beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure scheiden sich braune krystallinische Flocken ab.

Mit Natronkalk erhitzt scheint das Papaverin Aethylamin und Trimethylamin zu entwickeln.

Jodäthyl verwandelt es in jodwasserstoffsaures Papaverin.

Das Papaverin reagirt kaum alkalisch.

Salzsaures Papaverin $C_{20}H_{21}NO_8, HCl$. Concentrirte Salzsäure fällt diese Verbindung aus der Lösung des Papaverins in verdünnter Salzsäure als Oel, welches sich allmälig in grosse rhombische Krystalle umsetzt. — Platinchlorid bringt in der Lösung einen gelben, pulverigen Niederschlag hervor: $C_{20}H_{21}NO_8, HCl, PtCl_2$.

Salpetersaures Papaverin $C_{20}H_{21}NO_8, NHO_6$. Aus der heissen, mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzten Lösung des salzsauren Papaverins krystallisirt diese Verbindung beim Erkalten.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt.

§. 1454. Brompapaverin $C_{20}H_{20}BrNO_8$. Bromwasser wird zur Lösung des salzsauren Papaverins gesetzt und der Niederschlag — bromwasserstoffsaures Brompapaverin — durch Digestion mit Ammoniak zersetzt. — Das Brompapaverin krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen Nadeln, die nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Salzsaures Brompapaverin ist schwer löslich.

Bromwasserstoffsaures Brompapaverin $C_{20}H_{20}BrNO_8, HBr$. Weisser Niederschlag, aus kochendem Alkohol sich als krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver abscheidend.

§. 1455. Jodpapaverin a. $2\,C_{20}H_{21}NO_8, 6\,J$. Jodtinctur wird zur weingeistigen Papaverinlösung gefügt und die nach einiger Zeit abgeschiedenen Krystalle aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Kleine Prismen, im durchfallenden Lichte dunkelroth, im reflectirten purpurroth; sie sind unlöslich im Wasser, werden von Säuren nicht angegriffen, aber von Alkalien unter Abscheidung von Papaverin zersetzt.

b. $2\,C_{20}H_{21}NO_8, 10\,J$. Beim Abdampfen der von voriger Verbindung erhaltenen Mutterlauge scheidet sich diese Verbindung aus, die aus Alkohol umkrystallisirt wird. — Dünne Nadeln, im durchfallenden Lichte orangefarben, im reflectirten röthlich; bei 100° bleiben sie unverändert, in höherer Temperatur entwickelt sich Jod und von Ammoniak werden sie rasch zersetzt.

§. 1456. Nitropapaverin $C_{20}H_{20}(NO_4)NO_8 + aq$. Beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure giebt das Papaverin unter Entwickelung rother Dämpfe eine dunkelrothe Lösung, woraus sich orangefarbene Krystalle von salpetersaurem Nitropapaverin absetzen, die man in heisser wässriger Lösung mit Ammoniak zersetzt; der Niederschlag wird aus heissem Weingeist umkrystallisirt. — Blass röthlichgelbe Nadeln, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, beim Erhitzen schmelzend und in höherer Temperatur lebhaft verbrennend. Mit concentrirter Kalilauge gekocht entwickeln sich Spuren einer flüchtigen Basis. — Concentrirte Schwefelsäure färbt das Nitropapaverin nicht blau.

Es reagirt alkalisch und bildet röthlichgelbe in Wasser wenig lösliche Salze.

Salzsaures Nitropapaverin. Blassgelbe Nadeln, leicht in Salzsäure und Weingeist löslich. Platinchlorid fällt aus der Lösung einen blassgelben Niederschlag: $C_{20}H_{20}(NO_4)NO_8, HCl, PtCl_2$.

Salpetersaures Nitropapaverin $C_{20}H_{20}(NO_4)NO_8, NHO_6$. Gelbe, vierseitige Tafeln, in Alkohol, Aether und angesäuertem Wasser löslich, beim Erhitzen schmelzend und lebhaft verbrennend.

Narcotin $C_{23}H_{25}NO_{14}$.

§. 1457. Das mit Wasser erschöpfte Opium enthält noch den grössten Theil des Narcotins; man behandelt es mit verdünnter Salzsäure, fällt die Lösung mit kohlensaurem Natron und reinigt den Niederschlag von Narcotin nach dem Trocknen durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist. — Ueber Darstellung des Narcotins aus dem wässrigen Opiumsauszuge, vergleiche Thebain. — Das Narcotin krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen oder Nadelbüscheln, löst sich nicht in kaltem Wasser, in etwa 7000 Theilen heissem Wasser, in 300 Theilen kaltem und 128 Theilen kochendem Weingeist (von 77 pCt.), in 60 Theilen kaltem absolutem und 12 Theilen kochendem absolutem Alkohol, in 33 Theilen kaltem und 19 Theilen kochendem Aether; auch in den flüchtigen und fetten Oelen ist es löslich. Die ätherische Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links, Zusatz von Säuren bewirken Rechtsablenkung. Es schmilzt bei 170°, erstarrt bei 130° wieder und zwar krystallinisch, wenn die Abkühlung langsam geschieht; etwas über 170° bräunt es sich, bei 220° bläht es sich auf, entwickelt Ammoniak und hinterlässt Humopinsäure; mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 200° erhitzt entsteht eine gelbe Lösung. —

Die Humopinsäure wird zur Reinigung in Kali gelöst, wieder mit Salzsäure gefällt, der gelatinöse Niederschlag in Alkohol aufgenommen und mit Wasser abgeschieden. Sie ist braun, amorph, unlöslich in Wasser und den verdünnten Säuren, löslich in Weingeist und den Alkalien.

Das Narcotin ist weniger giftig als das Morphin.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Narcotin mit gelber Farbe, Zusatz einer Spur Salpetersäure bewirkt rothe Färbung. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht eine grüne Lösung und beim Erkalten setzt sich ein grünes, amorphes Pulver von Sulfonarcotid ab, das sich aus heisser weingeistiger Lösung wieder amorph abscheidet; es ist in Kali löslich und wird durch Säuren wieder gefällt.

$$\underbrace{2\,C_{23}H_{25}NO_{14}, S_2H_2O_8}_{\text{Schwefelsaures Narcotin}} = \underbrace{C_{46}H_{48}N_2S_2O_{32}}_{\text{Sulfonarcotid.}} + 4\,HO$$

Concentrirte Salpetersäure greift das Narcotin heftig an und bildet ein rothes Harz; verdünnte Salpetersäure bildet bei 50° Teropiammon, Opianaldehyd, Opiansäure, Hemipinsäure und Cotarnin.

Beim Kochen der salzsauren Lösung des Narcotins mit Platinchlorid oder der schwefelsauren Lösung mit Braunstein bilden sich Cotarnin und Opiansäure.

Wird die Lösung des schwefelsauren Narcotins mit Bleisuperoxyd gekocht und Schwefelsäure tropfenweise zugefügt, so scheint ein eigenthümliches Alkaloid, Narcetin, zu entstehen, das beim Verdunsten der Lösung als braune, amorphe Masse zurückbleibt.

Chlor entwickelt aus dem Narcotin Salzsäuregas und bildet eine amorphe Masse.

Das Narcotin wird bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Kalilauge in einen öligen, in Wasser leicht löslichen Körper verwandelt, der

das Kalisalz einer eigenthümlichen Säure (Narcotinsäure) zu sein scheint. Mit Kalihydrat auf 220⁰ erhitzt geht ein flüchtiges Alkali über. —

Es sollen vier verschiedene homologe Alkaloide bestehen, die man unter dem Namen Narcotin zusammengefasst hat und die beim Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak, Methylamin, Aethylamin und Trimethylamin (oder Propylamin) entwickeln sollen:

$C_{21}H_{21}NO_{14}$ Narcotin	liefert	Ammoniak
$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_{14}$ Methyl-Narcotin	„	Methylamin
$C_{21}H_{20}(C_2H_5)NO_{14}$ Aethyl-Narcotin	„	Aethylamin
$C_{21}H_{18}(CH_3)_3NO_{14}$ Trimethylamin	„	Trimethylamin.

Narcotin liefert mit Jodäthyl erhitzt jodwasserstoffsaures Narcotin.

Das Narcotin reagirt nicht alkalisch. Die Salze reagiren sauer und zersetzen sich beim Abdampfen ihrer Lösung unter Abscheidung von Narcotin.

Salzsaures Narcotin. Feine, büschelförmig vereinigte Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und auch löslich in kochendem Weingeist. — Platinchlorid fällt die Lösung; der Niederschlag, $C_{23}H_{25}NO_{14}, HCl, PtCl_2$, wird durch überschüssiges Platinchlorid leicht zersetzt. Sublimat bringt in der weingeistigen Lösung einen weissen Niederschlag hervor.

Schwefelsaures Narcotin. Amorphe Masse.

Essigsaures Narcotin. Die Lösung des Narcotins Essigsäure setzt beim Verdunsten reines Narcotin ab.

Aus dem wässrigen Auszuge des ägyptischen Opiums soll Ammoniak zugleich mit dem Morphin ein anderes Alkaloid, Opianin fällen, welches aber Narcotin zu sein scheint.

§. 1458. Die bei Oxydation des Narcotins mit Salpetersäure, Braunstein und Schwefelsäure oder Platinchlorid entstehenden Producte sind Cotanin und Opianaldehyd:

$$\underset{\text{Narcotin}}{C_{23}H_{25}NO_{14}} + 2\,O = \underset{\text{Cotarnin}}{C_{13}H_{13}NO_6} + \underset{\text{Opianaldehyd.}}{C_{10}H_{10}O_8} + 2\,HO$$

Diese zersetzen sich ihrerseits wieder durch längere Einwirkung der angewandten Agentien in Apophyllinsäure und Methylamin und in Opiansäure und Hemiginsäure:

Cotarnin $= C_{13}H_{13}NO_6$	Opianaldehyd $= C_{10}H_{10}O_8$
Apophyllinsäure $= C_8H_7NO_8$	Opiansäure $= C_{10}H_{10}O_{10}$
	Hemipinsäure $= C_{10}H_{10}O_{12}$.

Nimmt man in der Opiansäure das einbasische Radical Opianyl $C_{10}H_9O_8$ an, so lassen sich mehrere Zersetzungsproducte des Narcotins in folgender Weise von den Typen ableiten:

$$\underset{\text{Typus}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}};\quad \underset{\text{Opianaldehyd}}{\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_8\\H\end{matrix}\right\}}. — \quad \underset{\text{Typus}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2};\quad \underset{\text{Opiansäure.}}{\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_8\\H\end{matrix}\right\}O_2}. —$$

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} S_2;\quad \left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_8\\H\end{matrix}\right\} S_2. \text{ — }\quad N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.;\quad N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_9O_8\\C_{10}H_9O_8\\H\end{matrix}\right.;\quad N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_9O_8\\C_{10}H_9O_8\\C_{10}H_9O_8\end{matrix}\right. + 2\,aq.$$

Typus Sulfopiansäure Typus Opiammon Teropiammon.

§. 1459. Cotarnin $C_{13}H_{13}NO_6 + 2\,aq.$ Narcotin wird mit Braunstein und Schwefelsäure behandelt, die Lösung heiss mit kohlensaurem Natron gefällt, die filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt und mit Platinchlorid das Platindoppelsalz des Cotarnins gefällt, welches man mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelplatin getrennte Flüssigkeit versetzt man mit Baryt, verdunstet zur Trockne und zieht aus dem Rückstand mit Alkohol das Cotarnin. — Beim Kochen der salzsauren Lösung des Narcotins mit überschüssigem Platinchlorid setzen sich rothe Krystalle von salzsaurem Cotarnin-Platinchlorid ab. — Narcotin wird mit verdünnter Salpetersäure bis zur Lösung erwärmt, das abgeschiedene Terropiammon entfernt und aus dem Filtrat mit Kali Cotarnin gefällt. — Farblose, sternförmig vereinigte Nadeln, wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Ammoniak, aber kaum in Kali löslich; sie schmelzen bei 100°, verlieren das Krystallwasser und verkohlen in höherer Temperatur unter Verbreitung eines unangenehmen Geruchs.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Cotarnin in Oxalsäure, verdünnte in Apophyllinsäure.

Mit Jodäthyl behandelt liefert das Cotarnin nicht krystallisirbares jodwasserstoffsaures Cotarnin.

Die Salze sind meistens leicht löslich.

Salzsaures Cotarnin $C_{13}H_{13}NO_6, HCl + 5\,aq.$ Seidenglänzende Nadeln. Die mit Platinchlorid vermischte heisse Lösung setzt beim Erkalten röthlichgelbe, warzige Krystalle ab: $C_{13}H_{13}NO_6, HCl, PtCl_2$. — Sublimat mit der heissen verdünnten Lösung vermischt bildet ein Doppelsalz $C_{13}H_{13}NO_6, HCl, 2\,HgCl$, das sich beim Erkalten in kleinen gelben Prismen absetzt. —

Bei Behandlung des Narcotins mit Platinchlorid setzen sich zuweilen lange orangefarbene Nadeln einer Verbindung von salzsaurem Cotarnin-Platinchlorid und salzsaurem Narcotin-Platinchlorid ab: $C_{13}H_{13}NO_6, HCl, PtCl_2 + C_{23}H_{25}NO_{14}, HCl, PtCl_2$, welche beim Uebergiessen mit Ammoniak in sich abscheidendes Narcotin und gelöst werdendes Cotarnin zerlegt werden; man hat in diesem Doppelsalze ein eigenthümliches Alkaloid, Narcogenin, angenommen.

§. 1460. Apophyllinsäure $C_8H_7NO_8$. Sie entsteht aus dem Cotarnin durch Einwirkung der Salpetersäure und ist auch zuweilen unter den Producten enthalten, welche bei Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf Narcotin entstehen. — Die salpetersaure Lösung des Cotarnins wird gekocht, bis eine Probe beim Vermischen mit Alkohol und Aether Krystalle absetzt; man vermischt darauf die ganze Flüssigkeit mit Alkohol und Aether und sammelt die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle der Apophyllinsäure; in der Mutterlauge bleibt Methylamin. — Die Apophyllinsäure krystallisirt aus heiss gesättigter wässriger Lösung in wasserfreien Prismen, aus nicht gesättigter Lösung in rhombischen Octaedern, die Wasser enthalten; sie ist in Wasser langsam, in Alkohol und Aether nicht löslich, schmilzt bei 205°, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, und giebt bei der Destillation eine ölige, wie Chinolin riechende Base. — Von concentrirter

Schwefelsäure wird die Apophyllinsäure gelöst, von Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt. —

Sie reagirt sauer und die meisten Salze sind löslich.

Das Ammoniaksalz bildet kleine, leicht lösliche Nadeln.

Das Barytsalz wird aus wässriger Lösung durch Alkohol in warzigen Krystallen abgeschieden.

Das Silbersalz, $C_8 H_8 Ag N O_8$, wird durch Digestion der Säure mit frisch gefälltem kohlensaurem Silberoxyd und Vermischen der Lösung mit Weingeist und Aether als Krystallpulver gefällt. Salpetersaures Silberoxyd bringt in der Lösung der apophyllinsauren Alkalien einen schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag hervor: $C_8 H_6 Ag N O_8$, $N Ag O_6$.

§. 1461. Opianaldehyd (Opianyl) $C_{10} H_{10} O_8$. Ein Gemisch von 10 Theilen Wasser und 3,5 Theilen Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht wird mit 1,4 Theilen Narcotin vermischt und so lange auf 49° erwärmt, als sich noch Teropiammon absetzt; aus dem Filtrat fällt Kali Cotarnin und das concentrirte Filtrat setzt Krystalle von Salpeter ab; die abgegossene syrupdicke Mutterlauge wird mit Alkohol behandelt von der Lösung der Alkohol abdestillirt und aus dem Rückstande mit Salzsäure der Opianaldehyd zugleich mit Opiansäure und Hemipinsäure gefällt. Den Niederschlag zieht man mit kochendem Wasser aus, welches beim Erkalten zuerst Krystalle des Opianaldehyds absetzt. — Lange farblose Nadeln, wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser und in Alkohol und Aether löslich; sie schmelzen in kochendem Wasser, im trockenen Zustande bei 110° und erstarren wieder bei 104°,5.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Opianaldehyd in der Kälte ohne Färbung, kochende Salpetersäure zersetzt ihn, Schwefelwasserstoff ist ohne Einwirkung. — Kali und Ammoniak lösen ihn nicht leichter als Wasser und mit den Metalloxyden verbindet er sich nicht.

§. 1462. Opiansäure $C_{10} H_{10} O_{10}$. — Aus der wässrigen Lösung, aus welcher der Opianaldehyd krystallisirt ist, setzt sich beim Verdunsten Opiansäure ab. — Narcotin wird in einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach Zusatz von Braunstein die Lösung zum Kochen erhitzt; beim Erkalten des heissen Filtrats krystallisirt Opiansäure heraus, die man durch Kochen mit etwas unterchlorigsaurem Natron und Fällen mit Salzsäure rein erhält. Kleine, farblose Prismen, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und auch in Alkohol und Aether löslich, die bei 140° schmelzen, beim Erhitzen in einer Retorte sich an den Wänden in die Höhe ziehen und beim Erhitzen an der Luft den Geruch nach Vanille verbreiten. Einmal geschmolzen bleibt die Opiansäure nach dem Erkalten lange weich, und löst sich in diesem Zustande nicht in Wasser, Alkohol und den verdünnten Alkalien; allmälig wird sie wieder fest und nimmt krystallinische Structur an. — Beim Erhitzen mit Platinchlorid oder mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure wird sie in Hemipinsäure verwandelt. — Im Chlorstrome geschmolzen entwickelt sie Salzsäure. — Schweflige Säure löst sie unter Bildung einer eigenthümlichen Säure. — Schwefelwasserstoff verwandelt sie in Sulfopiansäure.

Die Opiansäure reagirt schwach sauer.

Opiansaures Ammoniak. Grosse Tafeln, die bei freiwilliger Verdunstung einer mit Ammoniak gesättigten weingeistigen Lösung der Säure sich abscheiden; die wässrige Lösung zersetzt sich beim Abdampfen.

Opiansaurer Baryt $C_{10} H_9 Ba O_{10} + 2$ aq. Prismen.

Opiansaurer Kalk krystallisirt.

Opiansaures Bleioxyd $C_{10} H_9 Pb O_{10} + 2$ aq. Glänzende, warzige Krystalle; aus heisser Lösung setzt sich das Salz zuweilen in seidenglänzenden, wasserfreien Prismen ab.

Opiansaures Silberoxyd $C_{10} H_9 Ag O_{10} + 2$ aq. Durchscheinende Prismen.

Opiansäure-Aethyläther $C_{10} H_9 (C_2 H_5) O_{10}$. Schweflige Säure wird durch die heisse weingeistige Lösung der Opiansäure geleitet; auch auf Zusatz von Salzsäure zur weingeistigen Lösung des opiansauren Kalis kann sich dieser Aether bilden. — Kleine, zu Büscheln oder wawellitartig vereinigte Prismen, ohne Geruch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; sie schmelzen bei 92° und können bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt werden; beim Kochen mit Wasser schmilzt der Opiansäureäther und zerlegt sich in Opiansäure und Alkohol.

§. 1463. Opianschweflige Säure $C_{10} H_{10} S_2 O_{12}$. (?) Opiansäure wird in heisser wässriger schwefliger Säure gelöst; beim Verdunsten bleibt die opianschweflige Säure als krystallinische Masse. — Sie ist geruchlos, entwickelt beim Vermischen mit Wasser schweflige Säure unter Abscheidung von Opiansäure. Aus Goldchlorid scheidet sie metallisches Gold, aus einer Mischung von seleniger Säure und Salzsäure Selen ab.

Das Barytsalz entsteht beim Auflösen von kohlensaurem Baryt in einer Lösung der Opiansäure in schwefliger Säure und besteht aus glänzenden Tafeln, die sich langsam in Wasser lösen und bei 140° anfangen sich zu zersetzen.

Das Bleisalz $C_{10} H_9 Pb S_2 O_{12} + 4$ aq. krystallisirt in Tafeln, die bei 130° die Hälfte ihres Krystallwassers, bei 170° den Rest verlieren, sich aber bei dieser Temperatur etwas zersetzen.

§. 1464. Sulfopiansäure $C_{10} H_{10} O_8 S_2$. Schwefelwasserstoff wirkt nicht auf die kalte und kochende Lösung der Opiansäure, bei 70° bildet sich jedoch die Sulfopiansäure. Das Einleiten des Gases wird einige Tage fortgesetzt und der gefälltem Schwefel gleichende Niederschlag in Alkohol gelöst, aus welchem bei freiwilliger Verdunstung die Sulfopiansäure krystallisirt. — Gelbe Prismen, die unter 100° weich werden, bei 100° flüssig sind und zu einer amorphen durchscheinenden Masse erstarren; nach dem Schmelzen scheidet sich die Sulfopiansäure aus alkoholischer Lösung wieder amorph ab; über 100° zersetzt sich die Säure und giebt ein aus feinen Nadeln bestehendes Sublimat. Die amorphe Säure löst sich in Alkalien; Säuren trüben die Lösung ohne Schwefelwasserstoff zu entwickeln, bei längerem Stehen zersetzt sich die alkalische Lösung. Die ammoniakalische Lösung der amorphen Säure giebt mit Bleizucker einen gelblichen, bald schwarz werdenden Niederschlag; Silberlösung wird unter Abscheidung von Schwefelsilber zersetzt.

§. 1465. Opiammon $C_{20} H_{19} N O_{16}$. Beim Verdunsten der ammoniakalischen Opiansäurelösung bleibt eine amorphe durchscheinende Masse, die auf Zusatz von Wasser milchweiss wird und sich nur theilweise löst; der Rückstand ist Opiammon. Es bildet sich auch beim Erhitzen des opiansauren Ammoniaks etwas über 100°, so lange sich noch Ammoniak entwickelt. — Gelbliches, krystallinisches Pulver, welches sich nicht in kaltem Wasser löst, von kochendem Was-

ser langsam angegriffen, beim Erhitzen mit Wasser auf 150⁰ aber in Opiansäure und opiansaures Ammoniak zerlegt wird. — Beim Erhitzen im verschlossenen Rohr zieht es sich an den Wänden in die Höhe, beim Erhitzen an der Luft riecht es wie Opiansäure. Verdünnte Säuren sind in der Wärme ohne Einwirkung auf Opiammon. — Wird es in Kalilauge vertheilt, so löst es sich langsam mit gelber Farbe und entwickelt Ammoniak; die heisse Lösung setzt auf Zusatz von Salzsäure gelbe Flocken einer stickstoffhaltigen Säure (Xanthopensäure) ab und beim Erkalten krystallisirt Opiansäure heraus.

§. 1466. Teropiammon $C_{30} H_{29} N O_{26}$. Es bildet sich bei Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Narcotin (vergl. §. 1461). Aus heissem Alkohol krystallisirt es in feinen, farblosen Nadeln, die nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und in Aether löslich sind. — Salzsäure lässt das Teropiammon unverändert, Salpetersäure zersetzt es, concentrirte Schwefelsäure bildet in der Kälte eine gelbe, beim Erwärmen eine rothe Lösung. — Von Ammoniak wird es nicht angegriffen. Beim Kochen mit Kali bildet sich unter Ammoniakentwickelung opiansaures Kali.

§. 1467. Hemipinsäure $C_{10} H_{10} O_{12} + 4$ aq. Opiansäure und Bleisuperoxyd werden mit Wasser zum Sieden erhitzt und in die Lösung wird Schwefelsäure getropft, bis sich Kohlensäure entwickelt; nach dem Erkalten fällt man das gelöste Blei mit Schwefelsäure und verdunstet zur Krystallisation. — Auch aus Narcotin kann diese Säure mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure, und aus der Opiansäure durch Kochen mit Platinchlorid dargestellt werden. Sie ist ebenfalls in der Flüssigkeit enthalten, welche bei der Behandlung des Narcotins mit verdünnter Salpetersäure entsteht, und wird, nachdem die übrigen Producte herauskrystallisirt sind, aus der Mutterlauge mit Bleizucker gefällt; den Niederschlag zersetzt man mit Schwefelwasserstoff.

Farblose Prismen, leicht in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser löslich; sie verlieren bei 100⁰ das Krystallwasser, sublimiren bei sehr vorsichtigem Erhitzen, schmelzen bei 180⁰ und erstarren wieder krystallinisch. Die Lösung zersetzt sich mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure unter Entwickelung von Kohlensäure.

Die Hemipinsäure ist zweibasisch.

Das neutrale Kalisalz krystallisirt schwierig; das saure $C_{10} H_9 K O_{12} + 5$ aq. schiesst in grossen Tafeln an, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Das Bleisalz ist ein Niederschlag, der sich in essigsaurem Bleioxyd löst und daraus in Warzen krystallisirt.

Das Silbersalz, $C_{10} H_8 Ag_2 O_{12}$, ist ein weisser Niederschlag.

Aethyl-Hemipinsäure $C_{10} H_9 (C_2 H_5) O_{12} + 3$ aq. Salzsäuregas wird durch die Lösung der Hemipinsäure in absolutem Alkohol geleitet. Nadeln, welche sich wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser lösen; bei 100⁰ verlieren sie das Krystallwasser.

Der äthylhemipinsaure Baryt krystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln.

Narcein $C_{23}H_{29}NO_{18}$.

§. 1468. Hat man aus dem wässrigen, von meconsaurem Kalke und salzsaurem Morphin und Codein befreitem Opiumauszuge mit Ammoniak Narcotin, Thebain und Harz gefällt, so ist in der filtrirten Flüssigkeit noch Narcein enthalten; man fällt diese mit essigsaurem Bleioxyd aus, entfernt aus dem Filtrat mit Schwefelsäure das Blei und verdunstet die mit Ammoniak neutralisirte Flüssigkeit in gelinder Wärme, bis sich an der Oberfläche eine Haut zeigt; das aus der Flüssigkeit in der Ruhe sich abscheidende Narcetin reinigt man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. — Weisse, aus seidenglänzenden, feinen Nadeln bestehende Masse, die wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser und in Alkohol, nicht in Aether löslich ist; die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Das Narcein schmilzt bei etwa 92°, erstarrt wieder zu einer durchscheinenden, krystallinisch aussehenden Masse; bei 110° färbt es sich gelb.

Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte mit rother, in der Wärme mit grüner Farbe. — Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure, heisse verdünnte Säure bildet damit eine gelbe Lösung, aus welcher Alkalien ein flüchtiges Alkali entwickeln.

Von Chlor und Brom wird es zerstört, Jod vereinigt sich mit dem Narcein zu einer blauen Verbindung, die durch kochendes Wasser und Alkalien zersetzt wird.

Ammoniak und verdünnte Kalilauge lösen es leichter als Wasser, concentrirte scheidet es in der Wärme wieder ölig ab.

Salzsaures Narcein $C_{23}H_{29}NO_{18}, HCl$. Concentrisch vereinigte Nadeln oder kurze Prismen, die sauer reagiren und sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. — Platinchlorid bringt einen aus kleinen Prismen bestehenden Niederschlag hervor: $C_{23}H_{29}NO_{18}, HCl, PtCl_2$.

Schwefelsaures Narcein krystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Salpetersaures Narcein ist schwer löslich in kaltem Wasser und schiesst aus der heissen Lösung in concentrisch vereinigten Krystallen an.

Meconin $C_{10}H_{10}O_8$.

§. 1469. Dieser dem Opianaldehyd isomerische, indifferente Stoff findet sich im Opium. — Der eingedampfte wässrige Auszug des Opiums wird mit Ammoniak gefällt, die vom Niederschlag filtrirte Flüssigkeit zum Syrup verdunstet und 14 Tage stehen gelassen; es setzen sich Krystalle von Meconin und andern Substanzen ab, welche man abpresst und mit heissem Weingeist auszieht; die aus der weingeistigen Lösung erhaltenen Krystalle von Meconin werden noch einmal aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Weisse Prismen, die anfangs nicht, nach einiger Zeit sehr scharf schmecken, sich leicht in Alkohol und Aether, in 18,5 Theilen kochendem und 265 Theilen kaltem Wasser lösen, bei 90° schmelzen, bei 75° wieder erstarren und über 275° unzersetzt destilliren.

Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen das Meconin unver-

ändert; beim Abdampfen färbt sich die schwefelsaure Lösung grün und Wasser fällt daraus braune Flocken. Kalte Salpetersäure löst es mit gelber Farbe, erwärmte bildet Nitromeconin.

Chlor wird reichlich vom Meconin unter Bildung eines Harzes und eines in schönen Nadeln krystallisirenden chlorfreien Körpers absorbirt.

Die fixen Alkalien lösen das Meconin leicht, Ammoniak löst es wenig.

Die wässrige Lösung giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag.

§. 1470. Nitromeconin $\text{C}_{10}\,\text{H}_9\,(\text{N}\,\text{O}_4)\,\text{O}_8$. Die Lösung des Meconins in concentrirter Salpetersäure wird zur Trockne verdunstet und der Rückstand aus heissem Wasser und Alkohol umkrystallisirt. — Lange, gelbliche Prismen, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, bei 150° schmelzen und bei 190° sich zersetzen. —

Säuren lösen das Nitromeconin in gelinder Wärme, Alkalien lösen es sehr leicht mit rother Farbe. — Das Nitromeconin reagirt schwach sauer und giebt mit Eisen- und Kupfersalzen Niederschläge.

Alkaloide der Chinarinden.

§. 1471. Die drei in den Chinarinden enthaltenen Alkaloide sind:

Cinchonin — $\text{C}_{20}\,\text{H}_{24}\,\text{N}_2\,\text{O}_2$,
Chinin — $\text{C}_{20}\,\text{H}_{24}\,\text{N}_2\,\text{O}_4$,
Aricin — $\text{C}_{23}\,\text{H}_{26}\,\text{N}_2\,\text{O}_8$.

In den grauen Chinarinden findet sich das Cinchonin in grösster Menge und nur wenig Chinin, in den gelben vorherrschend Chinin, in den rothen beide Alkaloide in etwa gleichem Verhältnisse und in den weissen Rinden kommt das Aricin vor. Diese Alkaloide sind in den Rinden an Chinasäure und Chinagerbsäure gebunden.

Chinin $\text{C}_{20}\,\text{H}_{24}\,\text{N}_2\,\text{O}_4 + \text{n aq.}$

§. 1472. Gepulverte Chinarinde wird eine Stunde mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht, die Masse colirt und der Rückstand noch einigemal mit verdünnten Säuren ausgezogen. Sämmtliche Auszüge vermischt man nach dem Erkalten mit kohlensaurem Natron in geringem Ueberschuss, presst den Niederschlag aus und behandelt ihn mit kochendem Alkohol, der die Alkaloide löst und beim Erkalten und Verdunsten zuerst Krystalle von Cinchonin liefert. — Oder man säuert die alkoholischen Auszüge mit Schwefelsäure schwach an und entfernt den Alkohol durch Destillation, worauf beim Erkalten das schwefelsaure Chinin anschiesst, während in der Mutterlauge das Cinchonin mit etwas Chinin bleibt; diese Mutterlauge wird mit kohlensaurem Natron ausgefällt, der Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst und durch Krystallisation der Rest des Chinins erhalten. — Das Chinin ist ein käsiger, nach dem Trocknen zerreiblicher Niederschlag, wenn es aus der wässrigen Lösung eines Salzes

durch ein Alkali gefällt ist, aus weingeistiger und ätherischer Lösung setzt es sich bei freiwilliger Verdunstung als Harz ab; aus einer verdünnten mit überschüssigem Ammoniak vermischten Lösung des schwefelsauren Salzes setzt es sich nach einiger Zeit in feinen Nadeln ab, die 6 Aeq. Krystallwasser enthalten; frisch gefälltes Chinin verwandelt sich im feuchten Zustande an der Luft in Krystalle mit 2 Aeq. Krystallwasser. — Es löst sich in etwa 400 Theilen Wasser, leicht in Alkohol und Aether und in Chloroform, den flüchtigen und fetten Oelen. — Die alkoholische Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab, Säuren erhöhen das Ablenkungsvermögen.

Das Chinin (mit 6 Aeq. Krystallwasser) schmilzt bei 120° zu einer öligen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer durchscheinenden harzigen Masse erstarrt; nach dem Schmelzen im Vacuum erstarrt es mit krystallinischer Textur, vorsichtig über den Schmelzpunkt erhitzt verflüchtigt sich ein kleiner Theil unzersetzt, bei raschem Erhitzen verkohlt es.

Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte ohne Färbung, erhitzt man die Lösung des schwefelsauren Salzes mit Bleisuperoxyd zum Kochen und tropft Schwefelsäure hinzu, so erhält man ein rothes Product, das sich nur theilweise in Wasser löst, während das Ungelöste aus Alkohol krystallisirt.

Wird Chlor durch Wasser geleitet, in welchem Chinin vertheilt ist, so entsteht eine roth gefärbte Lösung; bei fortgesetztem Einleiten nimmt die Färbung ab und es scheidet sich eine rothe Masse aus.

Beim Zusammenreiben mit Jod entsteht eine braune, amorphe Masse (Jodochinin).

Das Chinin liefert beim Erhitzen mit sehr concentrirter Kalilauge Wasserstoff und Chinolein; der Rückstand scheint Ameisensäure zu enthalten.

Jodmethyl und Jodäthyl bilden mit dem Chinin die Jodüre des Methyl- und Aethylchinins. — Das Chinin wirkt fieberwidrig.

Die Lösung eines Chininsalzes mit frisch bereitetem Chlorwasser und wenigen Tropfen Ammoniak vermischt färbt sich grün; ist das Ammoniak nicht im Ueberschuss zugefügt, so wird durch Chlorwasser die Flüssigkeit erst violett, dann roth gefärbt. — Versetzt man die mit Chlorwasser vermischte Chininlösung mit gepulvertem Blutlaugensalz, so färbt sie sich erst hellroth, dann dunkelroth.

Das Chinin reagirt alkalisch.

Die meisten Salze sind leicht löslich in Alkohol, einige auch in Aether und im allgemeinen weniger löslich in Wasser als die Cinchoninsalze.

Salzsaures Chinin. Neutrales $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4, \text{HCl} + 3\,\text{aq}$. Lange, seidenglänzende Nadeln. — Saures. Es wird durch Lösung des Chinins in überschüssiger Salzsäure dargestellt, durch Wasser aber wieder in das neutrale Salz verwandelt. — Platinchlorid fällt eine hellgelbe, flockige, nach einiger Zeit orangenfarben und krystallinisch werdende Verbindung: $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4, 2\,(\text{HCl}, \text{PtCl}_2) + 2\,\text{aq}$. — Weingeistige Sublimatlösung mit der weingeistigen Lösung des salzsauren Chinins vermischt, bewirkt nach einiger Zeit die Abscheidung eines körnigen, krystallinischen Niederschlags: $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4, 2\,(\text{HCl}, \text{HgCl})$.

Jodwasserstoffsaures Chinin. Das neutrale Salz bildet kleine, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Nadeln; das saure Salz, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4, 2\,\text{HJ} + 4\,\text{aq}$. krystallisirt in grossen, gelben Blättern.

Fluorwasserstoffsaures Chinin. Die Lösung des Chinins in Fluorwasserstoffsäure liefert beim Abdampfen eine aus concentrisch vereinigten, zerfliesslichen Nadeln bestehende Salzmasse.

Salpetersaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_4$, NHO_6. Das schwefelsaure Salz wird mit salpetersaurem Baryt zersetzt; rhombische Krystalle. — Die Lösung des Chinins in Salpetersäure giebt beim Abdampfen Oeltropfen, welche unter Wasser nach einiger Zeit krystallisiren.

Weingeistige Chininlösung wird von salpetersaurem Silberoxyd gefällt; die Lösung des Niederschlags in heissem Wasser erstarrt beim Erkalten zu einer kleisterähnlichen Masse, welche sich bald in Krystalle, $C_{20}H_{24}N_2O_4$, $NAgO_6$, umsetzt.

Chlorsaures Chinin. Feine Prismen, beim Erhitzen schmelzend und dann sich mit Explosion zersetzend.

Ueberchlorsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_4$, $2\,ClHO_8 + 14$ aq. Schwefelsaures Chinin wird mit überchlorsaurem Baryt zersetzt. Beim Erkalten der concentrirten Lösung scheiden sich Oeltropfen aus, die sich bei gelindem Erwärmen wieder lösen und später in gestreiften Prismen herauskrystallisiren; sie schmelzen schon bei 45°, verlieren bei 160° alles Krystallwasser und werden wieder fest. — Bei gewisser Concentration der Flüssigkeit krystallisirt das überchlorsaure Chinin mit 4 Aeq. Krystallwasser in rhombischen Tafeln.

Jodsaures Chinin. Das neutrale Salz bildet seidenglänzende Nadeln; aus der Lösung fällt Jodsäure ein saures Salz.

Ueberjodsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_4$, $JHO_8 + 22$ aq. Kleine, aus Nadeln bestehende Krystallwarzen, welche sich bei Verdunstung der weingeistigen Lösung von Chinin und Jodsäure in gelinder Wärme bilden; in Wasser sind sie wenig löslich.

Schwefelsaures Chinin. Neutrales $2\,C_{20}H_{24}N_2O_4$, $S_2H_2O_8 + 14$ aq. Kleine, leichte Nadeln oder Blättchen, welche bei 120° das Krystallwasser verlieren, sich in 740 Thl. kaltem und 30 Thl. kochendem Wasser, in 60 Thl. kaltem und weit weniger kochendem Alkohol, nicht in Aether lösen; die Lösung reagirt alkalisch. Die mit Schwefelsäure versetzte Lösung schillert blau. Bei 100° phosphorescirt das schwefelsaure Chinin und schmilzt in höherer Temperatur. Saures $C_{20}H_{24}N_2O_4$, $S_2H_2O_8 + 14$ aq. Kleine Nadeln und grössere Prismen, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Unterschwefligsaures Chinin $2\,C_{20}H_{24}N_2O_4$, $S_4H_2O_6 + 4$ aq. Unterschwefligsaures Natron fällt eine salzsaure Chininlösung; der Niederschlag krystallisirt aus heissem Alkohol in Nadeln. — Man erhält es auch, wenn man eine weingeistige und mit Schwefelammonium vermischte Chininlösung an der Luft stehen lässt.

Phosphorsaures Chinin. Seidenglänzende Nadeln.

Arsensaures Chinin gleicht der phosphorsauren Verbindung.

Kohlensaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_4$, $CH_2O_6 + 2$ aq. — Frisch gefälltes Chinin wird in vielem Wasser vertheilt und Kohlensäure bis zur vollständigen Lösung durchgeleitet; an der Luft scheiden sich aus dieser Flüssigkeit anfangs Krystalle von kohlensaurem Chinin, später von reinem Chinin aus. Das kohlensaure Chinin löst sich in Alkohol, nicht in Aether und entwickelt bei 110° Kohlensäure.

Ferrocyanwasserstoffsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_4$, $4\,CyH$, $2\,CyFe + 4$ aq. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag, den eine weingeistige Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure in einer weingeistigen Chininlösung hervorbringt.

Ferricyanwasserstoffsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_4$, $3\,CyH$, $3\,Cyfe + 3$ aq. Salzsaures Chinin giebt mit Ferricyankalium einen gelben, aus krystallinischen Blättchen bestehenden Niederschlag, der sich leicht in Wasser löst.

Cyanursaures Chinin ist weiss, amorph und in Wasser und Alkohol löslich.

Sulfocyansaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_4$; $2\,CyHS_2$. Schöne, citronengelbe Krystalle, beim Vermischen von schwefelsaurem Chinin und Sulfocyankalium entstehend; die Lösung des Salzes giebt mit Sublimat und Cyanquecksilber Niederschläge: $3\,(C_{20}H_{24}N_2O_4,\ 2\,CyHS_2) + 8\,HgCl$ und $C_{20}H_{24}N_2O_4,\ 2\,CyHS_2 + HgCy$.

Ameisensaures Chinin. In Wasser leicht lösliche Krystalle.

Milchsaures Chinin. In Wasser leicht lösliche, seidenglänzende Nadeln.

Essigsaures Chinin. Lange Nadeln, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und bei 100° schon Essigsäure verlierend.

Valeriansaures Chinin. Seidenglänzende Nadeln oder Octaeder, leicht in Alkohol, ziemlich in Wasser und wenig in Aether löslich.

Oxalsaures Chinin. Neutrales $2\,C_{20}H_{24}N_2O_4,\ C_4H_2O_8$. Essigsaures Chinin wird mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und der Niederschlag aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Kleine, feine Nadeln. Saures. In Wasser leicht lösliche Nadeln.

Weinsaures Chinin. Neutrales $2\,C_{20}H_{24}N_2O_4,\ C_4H_6O_{12}$. Weisses, in Wasser wenig lösliches Krystallpulver, welches neutrales weinsaures Kali aus einer Lösung des schwefelsauren Chinins fällt. Saures $C_{20}H_{24}N_2O_4,\ C_4H_6O_{12} + 2$ aq. Bei Verdunstung der Lösung des Chinins in überschüssiger Weinsäure erhält man das Salz krystallisirt. Das saure rechtsweinsaure und linksweinsaure Chinin besitzen dieselbe Zusammensetzung und verlieren bei 160° das Krystallwasser; ihre Krystallform ist aber verschieden und das linksweinsaure Salz verliert das Wasser leichter als das rechtsweinsaure.

Citronensaures Chinin. Schwer lösliche Nadeln.

Pikrinsaures Chinin. In Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliches gelbes Pulver; beim Kochen mit Wasser schmilzt es.

Chinasaures Chinin. Schwefelsaures Chinin wird mit chinasaurem Baryt zersetzt und das Filtrat verdunstet. Nadeln oder krystallinische Krusten, leicht in Wasser, weniger in Alkohol löslich.

Gerbsaures Chinin. Gelblich weisses, amorphes Pulver, wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich.

Gallussaures Chinin. Niederschlag, der sich in heissem Wasser löst und beim Erkalten wieder amorph abscheidet.

Mellithsaures Chinin. Aus weingeistiger Chininlösung fällt Mellithsäure einen voluminösen, beim Waschen mit schwachem Alkohol krystallinisch werdenden Niederschlag; aus der Lösung in kochendem Wasser setzt er sich beim Erkalten als Krystallpulver ab.

§. 1473. Schwefelsaures Jodchinin $C_{20}H_{24}N_2O_4,\ J_2,\ S_2H_2O_8 + 10$ aq. Schwefelsaures Chinin wird in erhitzter concentrirter Essigsäure gelöst, Weingeist und darauf Jodtinktur zugefügt; in der Ruhe setzen sich Krystalle obiger Verbindung ab. — Grosse, dünne Platten, im reflectirten Lichte grün metallglänzend, wie die Flügeldecken der Canthariden, im durchfallenden Lichte fast farblos; legt man zwei Platten so aufeinander, dass sie sich in ihrer längsten Richtung im rechten Winkel schneiden, so lassen sie kein Licht mehr durch.

Andere Krystalle erhält man, wenn zu einer weingeistigen und mit etwas Benzoesäure versetzten Lösung von schwefelsaurem Chinin Jodtinktur gefügt wird. In Wasser und Aether sind sie wenig, in kochendem Weingeist mehr löslich; concentrirte Salzsäure löst sie zu einer gelben Flüssigkeit, aus der sich dunkle, strahlenförmige Nadeln absetzen; Salpetersäure, Schwefelwasserstoff und Alkalien zersetzen die Verbindung. — In optischer Beziehung verhält sie sich anders als die erste Verbindung.

§. 1474. **Methyl-Chinin.** Es ist eine Ammoniumbasis. Das Jodür $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{24}N_2O_4\\ C\,H_3\end{matrix}\right\}J$ wird durch Einwirkung des Jodmethyls auf Chinin erhalten.

§. 1475. **Aethyl-Chinin.** Das Oxydhydrat wird durch Zersetzung der Lösung des Jodürs mit Silberoxyd dargestellt; man erhält eine Flüssigkeit, die im Vacuum verdunstet eine amorphe, bei 120° sich zersetzende Masse hinterlässt; aus der alkoholischen Lösung wird sie durch Aether in farblosen Krystallen gefällt; an der Luft zieht sie Kohlensäure an und giebt alkalisch reagirende Krystalle.

Das Chlorür ist $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{24}N_2O_4\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}Cl$ zusammengesetzt und giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{24}N_2O_4\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}Cl,\ Pt\,Cl_2$.

Das Jodür $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{24}N_2O_4\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}J$ bildet sich beim Erhitzen der ätherischen Chininlösung mit Jodäthyl, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln und schmilzt über 100° ohne sich zu zersetzen; Ammoniak bringt in der Lösung keinen Niederschlag hervor und durch concentrirte Kalilauge wird nur das Aethyl-Chininjodür wieder gefällt.

Die schwefelsauren Salze sind $2\left(\left.\begin{matrix}C_{20}H_{24}N_2O_4\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\right)S_2O_8$ und $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{24}N_2O_4\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2\,H\,O_8$ zusammengesetzt.

§. 1476. **Chinidin** $C_{20}H_{24}N_2O_4 + 4\,aq.$ Es kommt in dem Chinoidin des Handels vor. — Man löst dieses in wenig Aether, filtrirt, entfernt aus der Lösung den Aether durch Destillation, löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure, entfärbt mit Thierkohle, fällt mit Ammoniak und löst den ausgewaschenen Niederschlag wieder in Aether. Die mit $^1/_{10}$ Vol. Alkohol vermischte ätherische Lösung setzt bei freiwilliger Verdunstung Krystalle von Chinidin ab; die Mutterlaugen liefern nach der Neutralisation mit Schwefelsäure zuerst Krystalle von schwefelsaurem Chinidin, darauf von schwefelsaurem Chinin. — Grosse, durchscheinende Prismen, an der Luft undurchsichtig werdend, in 1500 Thl. kaltem, in 750 Thl. kochendem Wasser, in 45 Thl. kaltem, absolutem Alkohol, in 3,7 Thl. kochendem, gewöhnlichem Weingeist und in 90 Thl. Aether löslich; die Lösung in absolutem Alkohol lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Das Chinidin schmilzt bei 160° und erstarrt beim Erkalten zu einer harzigen Masse.

Die Lösung eines Chinidinsalzes in einer Säure giebt mit Chlorwasser und Ammoniak dieselbe grüne Färbung wie das Chinin.

Das essigsaure, oxalsaure und weinsaure Chinidin sind leichter, das salzsaure und salpetersaure Chinidin schwerer löslich, als die entsprechenden Chininsalze.

Salzsaures Chinidin. Neutrales $C_{20}H_{24}N_2O_4,\ H\,Cl + 2\,aq.$ Durchscheinende, bei 120° wasserfrei werdende Krystalle. Das saure Salz entsteht bei Einwirkung von Salzsäuregas auf trocknes Chinidin und kann aus Wasser umkrystallisirt werden.

Salpetersaures Chinidin bildet grosse, glasglänzende Krystalle.

Schwefelsaures Chinidin. Neutrales $2\,C_{20}H_{24}N_2O_4,\ S_2H_2O_8 + 12\,aq.$ Es gleicht dem schwefelsauren Chinin, löst sich in 350 Thl. kaltem

Wasser und in 32 Thl. kaltem absolutem Alkohol und verliert bei 130° das Krystallwasser. — Das saure Salz ist krystallisirbar und leicht löslich.

Essigsaures Chinidin. Leicht lösliche Krystalle, die sich mit der Zeit aus einer syrupdicken Lösung abscheiden.

Oxalsaures Chinidin $C_{20}H_{24}N_2O_4$, $C_2H_2O_8$ + 2 aq. (?) Krystalle, die sich beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung des essigsauren Salzes und oxalsauren Ammoniaks abscheiden.

Weinsaures Chinidin krystallisirt.

§. 1477. Chinicin $C_{20}H_{24}N_2O_4$. Mit wenig Schwefelsäure versetztes schwefelsaures Chinin oder Chinidin gehen bei mehrstündigem Erhitzen im Oelbade auf 120°—130° in schwefelsaures Chinicin über. — Die Basis ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, wird aus ihren Lösungen als flüssiges Harz abgeschieden, lenkt die Polarisationsebene nach rechts, treibt in der Kälte das Ammoniak aus seinen Salzen und verbindet sich leicht mit Kohlensäure.

Cinchonin $C_{20}H_{24}N_2O_2$.

§. 1478. Darstellung vergl. Chinin. — Das Cinchonin krystallisirt aus weingeistiger Lösung in farblosen, glänzenden, vierseitigen Prismen oder Nadeln, löst sich nicht in kaltem, in etwa 2500 Thl. kochendem Wasser, löst sich weniger in Alkohol als das Chinin, kaum in Aether, in Chloroform, den flüchtigen und fetten Oelen in geringer Menge; die Lösungen lenken die Polarisationsebene nach rechts ab. Es schmilzt bei 165° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; bei vorsichtigem Erhitzen, namentlich in einer Wasserstoffatmosphäre kann es sublimirt werden.

Mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd erhitzt liefert es eine rothe Substanz. Oxydirende Substanzen, wie Salpetersäure, Braunstein und Schwefelsäure u. s. w. greifen es schwierig an. — Chlor und Brom bilden Substitutionsproducte und ein Harz; gegen Jod verhält es sich wie das Chinin.

Mit Kalihydrat erhitzt liefert es Chinolin.

Mit Chlorwasser und Ammoniak versetzt färbt sich das Cinchonin nicht grün.

Es wirkt weniger fieberwidrig als das Chinin.

Das Cinchonin reagirt alkalisch. Die Salze sind in der Regel leichter löslich als die entsprechenden Chininsalze; beim Erhitzen gehen sie in Cinchonicinsalze über.

Salzsaures Cinchonin. Neutrales $C_{20}H_{24}N_2O_2$, HCl. Glänzende Prismen oder Nadeln, schon unter 100° schmelzend und leicht löslich in Wasser und Alkohol. Saures $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $2\,HCl$. Cinchonin wird mit etwas überschüssiger Salzsäure übergossen und in einer Mischung von Wasser und Alkohol gelöst, woraus bei langsamer Verdunstung Tafeln krystallisiren. Chlorgas fällt aus der Lösung salzsaures Bichlorcinchonin. — Platinchlorid bringt in der Lösung dieses Salzes einen hellgelben Niederschlag hervor, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $2\,(HCl, PtCl_2)$, der aus heissem Wasser in orangefarbenen Krystallen anschiesst.

— Sublimat und salzsaures Cinchonin in weingeistigen Lösungen vermischt erstarren nach einiger Zeit zu einem aus kleinen Nadeln bestehenden Magma, das sich ziemlich in kochendem Wasser und erwärmtem Alkohol löst; die Zusammensetzung ist: $C_{20}H_{24}N_2O_2$, 2 (H Cl, Hg Cl).

Fluorwasserstoffsaures Cinchonin $C_{20}H_{24}N_2O_2$, 2 H Fl. Farblose, aus verdünntem Alkohol leicht krystallisirende Prismen.

Jodwasserstoffsaures Cinchonin $C_{20}H_{24}N_2O_2$, H J + 2 aq. Nadeln, deren Lösung von Sublimat und Cyanquecksilber gefällt wird.

Salpetersaures Cinchonin $C_{20}H_{24}N_2O_2$, NHO_6 + 2 aq. Aus der concentrirten Lösung scheidet es sich in öligen Tropfen ab, die sich nach einigen Tagen unter Wasser in Prismen verwandeln.

Chlorsaures Cinchonin $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $ClHO_6$ (?). Weisse Krystalle, beim Erhitzen erst schmelzend, dann explodirend.

Ueberchlorsaures Cinchonin $C_{20}H_{24}N_2O_2$, 2 $ClHO_8$ + 2 aq. Grosse, glänzende Prismen, deren Lösung blau und gelb schillert; sie schmelzen bei 160° und explodiren in höherer Temperatur.

Jodsaures Cinchonin $C_{20}H_{24}N_2O_2$, JHO_6. Lange, leicht lösliche, seidenglänzende Nadeln, bei 120° explodirend.

Ueberjodsaures Cinchonin. Leicht zersetzbare Prismen.

Schwefelsaures Cinchonin. Neutrales 2 $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $S_2H_2O_8$ + 4 aq. Harte, glasglänzende Prismen, etwas über 100° schmelzend und bis 120° das Krystallwasser verlierend; sie lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in 54 Thl. Wasser, 6½ Thl. gewöhnlichem Weingeist und 11½ Thl. absolutem Weingeist und nicht in Aether; nach dem Befeuchten mit etwas Schwefelsäure und Wasser geht das schwefelsaure Cinchonin bei mehrstündigem Erhitzen auf 120°—130° in schwefelsaures Cinchonicin über. Saures $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $S_2H_2O_8$ + 6 aq. Bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unveränderliche Krystalle, nicht in Aether, in der Kälte in 46 Thl. Wasser, 90 Thl. gewöhnlichem Weingeist und 100 Thl. absolutem Alkohol löslich.

Unterschwefligsaures Cinchonin 2 $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $S_4H_2O_6$ + 2 aq. Grosse Prismen, die sich in kaltem Wasser schwer lösen; sie werden wie das entsprechende Chininsalz dargestellt.

Phosphorsaures Cinchonin. Beim Verdunsten der Lösung des Cinchonins mit Phosphorsäure bleibt eine amorphe Masse, die in Berührung mit Wasser allmälig krystallinisch wird.

Chromsaures Cinchonin. Gelber, nach einiger Zeit krystallinisch werdender Niederschlag, der von kochendem Wasser und Alkohol zersetzt wird.

Kohlensaures Cinchonin ist nicht in fester Form bekannt; Kohlensäure vermehrt die Löslichkeit des Cinchonins in Wasser.

Ferrocyanwasserstoffsaures Cinchonin $C_{20}H_{24}N_2O_2$, 4 Cy H, 2 Cy Fe + 4 aq. Die weingeistige Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure bringt in weingeistiger Cinchoninlösung einen citronengelben Niederschlag hervor.

Ferricyanwasserstoffsaures Cinchonin $C_{20}H_{24}N_2O_2$, 3 Cy H, 3 Cy fe + 4 aq. Salzsaures Cinchonin wird von Ferricyankalium gelb gefällt.

Cyanursaures Cinchonin. Wird in heisser, wässriger Cyanursäurelösung Cinchonin gelöst, so scheiden sich nach dem Erkalten Prismen ab.

Sulfocyansaures Cinchonin $C_{20}H_{24}N_2O_2$, Cy H S_2. Glänzende Nadeln.

Harnsaures Cinchonin. Lange Prismen, die sich aus der heiss filtrirten Lösung von Harnsäure und Cinchonin in Wasser abscheiden.

Ameisensaures Cinchonin. Seidenglänzende, leicht lösliche Nadeln.

Essigsaures Cinchonin. Kleine Körner oder Blättchen, welche sich beim Erkalten einer concentrirten Lösung von Cinchonin in Essigsäure abscheiden.

Oxalsaures Cinchonin. Neutrales. Weisser Niederschlag, den oxalsaures Ammoniak in der Lösung eines neutralen Cinchoninsalzes hervorbringt; in kaltem Wasser ist er nicht, in Weingeist leicht löslich. — Das saure Salz ist löslicher als das neutrale.

Weinsaures Cinchonin. Neutrales $2 C_{20} H_{24} N_2 O_2, C_4 H_6 O_{12} + 4$ aq. Büschelförmig vereinigte Nadeln, die sich wenig in Wasser lösen. — Saures. Das rechtsweinsaure Salz, $C_{20} H_{24} N_2 O_2, C_4 H_6 O_{12} + 8$ aq., wird durch Lösen von gleichen Aeq. Weinsäure und Cinchonin in heissem Wasser dargestellt: beim Erkalten krystallisirt es in sternförmig vereinigten, glänzenden Nadeln, die bei 100° das Krystallwasser verlieren, bei 120° sich roth färben und anfangen zu schmelzen; es ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, reagirt neutral und lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Das linksweinsaure Salz, $C_{20} H_{24} N_2 O_2, C_4 H_6 O_{10} + 2$ aq., verliert bei 100° sein Krystallwasser, löst sich wenig in Alkohol und Wasser, reagirt in wässriger Lösung sauer, in weingeistiger neutral und die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab.

Pikrinsaures Cinchonin, gelbes Pulver.

Chinasaures Cinchonin. Seidenglänzende Nadeln oder warzige Krystalle, in dem halben Gewicht Wasser löslich; durch kochenden Weingeist scheinen sie in ein basisches und saures Salz zersetzt zu werden.

Gerbsaures Cinchonin. Gelblich weisses, in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser mehr lösliches Pulver.

§. 1479. Bichlorcinchonin $C_{20} H_{22} Cl_2 N_2 O_2$. — Aus der Lösung der salzsauren Verbindung wird es mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Mikroscopische Nadeln.

Salzsaures Bichlorcinchonin $C_{20} H_{22} Cl_2 N_2 O_2, 2 H Cl$. Chlor wird durch die heisse, concentrirte Lösung des salzsauren Cinchonins geleitet; diese Verbindung setzt sich dann als schweres, krystallinisches, wenig in Wasser und in etwa 50 Thl. Alkohol lösliches Pulver ab. — Platinchlorid fällt aus der Lösung einen hellgelben Niederschlag $C_{20} H_{22} Cl_2 N_2 O_2, 2 (H Cl, Pt Cl_2)$.

Bromwasserstoffsaures Bichlorcinchonin $C_{20} H_{22} Cl_2 N_2 O_2, 2 H Br$. Glänzende, schwer lösliche Nadeln.

Salpetersaures Bichlorcinchonin. Schwer lösliche, kleine Tetraeder.

§. 1480. Bromcinchonin $C_{20} H_{23} Br N_2 O_2$. Beim Uebergiessen des feuchten, salzsauren Cinchonins mit Brom entstehen die bromwasserstoffsauren und salzsauren Verbindungen des Bromcinchonins und eines Substitutionsproducts mit grösserem Bromgehalt; man wäscht mit etwas kaltem Alkohol, um das überschüssige Brom zu entfernen und behandelt dann mit wenig kochendem Alkohol, welcher die Bromcinchoninverbindung löst und fällt aus dieser Lösung die Base mit Ammoniak. — Das Bromcinchonin krystallisirt in Blättchen.

Salzsaures Bromcinchonin $C_{20} H_{23} Br N_2 O_2, 2 H Cl$ krystallisirt wie die entsprechende Cinchoninverbindung und giebt mit Platinchlorid einen blassgelben, pulverigen Niederschlag $C_{20} H_{23} Br N_2 O_2, 2 (H Cl, Pt Cl_2)$.

Das zugleich mit vorigem entstehende höhere Bromsubstitutionsproduct scheint eine Verbindung von Bromcinchonin mit Bibromcinchonin $C_{20} H_{23} Br N_2 O_2, C_{20} H_{22} Br_2 N_2 O_2$ zu sein; das bei Behandlung mit kochendem Alkohol zurückbleibende Salz derselben wird in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Feine Nadeln, die beim Erhitzen schmelzen und sich dann plötzlich aufblähen.

Die salzsaure Verbindung $C_{20} H_{23} Br N_2 O_2, C_{20} H_{22} Br_2 N_2 O_2, 4 H Cl$ krystallisirt in rhombischen Tafeln und giebt mit Platinchlorid einen blassgelben Niederschlag $C_{20} H_{23} Br N_2 O_2, C_{20} H_{22} Br_2 N_2 O_2, 4 (H Cl, Pt Cl_2)$.

Die **salpetersaure** Verbindung krystallisirt in gelben, schwer löslichen Nadeln.

§. 1481. **Bibromcinchonin** $C_{20}H_{22}Br_2N_2O_2$. Befeuchtetes salzsaures Cinchonin wird mit überschüssigem Brom übergossen und erwärmt; den Rückstand zieht man mit kochendem Wasser aus, versetzt den heissen Auszug mit Alkohol und neutralisirt mit Ammoniak, worauf beim Erkalten das Bibromcinchonin herauskrystallisirt. — Farblose Nadeln, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, bei 200° sich aufblähend und schwarz werdend.

Salzsaures Bibromcinchonin $C_{20}H_{22}Br_2N_2O_2, 2HCl$. Aus kochender wässriger Lösung scheidet es sich beim Erkalten in rhombischen Tafeln ab.

§. 1482. **Jodcinchonin** $2C_{20}H_{24}N_2O_2, 2J$. — Cinchonin wird mit dem halben Gewicht Jod zusammengerieben und das Product mit Alkohol behandelt; aus der Lösung krystallisiren zuerst gelbe Krystalle von Jodcinchonin, darauf warzige Krystalle von jodwasserstoffsaurem Cinchonin.

Gelbe Tafeln, die bei 25° weich werden, bei 80° schmelzen, unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser, löslich in Alkohol und Aether sind. Von Säuren, Alkalien und salpetersaurem Silberoxyd werden sie langsam zersetzt.

§. 1483. **Methyl-Cinchonin.** — Aus der Lösung des Jodürs wird durch Silberoxyd Jodsilber gefällt und durch Verdunsten des Filtrats im Wasserbade das Oxydhydrat erhalten. Braune, krystallinische Masse, die sich aus wässriger Lösung in braunen Oeltropfen abscheidet. Mit den Säuren bildet sie im Wasser und Alkohol leicht lösliche, schwierig krystallisirbare Salze.

Das **Platindoppelsalz** $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{24}N_2O_2\\ CH_3\end{matrix}\right\} Cl, HCl, 2PtCl_2$ wird durch Platinchlorid aus der salzsauren Lösung der Basis gefällt. — **Sublimat** und **Goldchlorid** bringen in letzterer ebenfalls Niederschläge hervor.

Methyl-Cinchoninjodür $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{24}N_2O_2\\ CH_3\end{matrix}\right\} J$. Gepulvertes Cinchonin erhitzt sich beim Uebergiessen mit Jodmethyl und aus der Lösung des Products in heissem Wasser setzen sich schöne Nadeln ab. Von den Alkalien wird es nicht zersetzt und Jodmethyl ist bei 100° ohne Einwirkung darauf.

§. 1484. **Cinchonidin** (Chinidin) $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Es findet sich in der Rinde von China huamalies und Ch. Bogota. — Aus diesen Rinden wird es wie das Chinin und Cinchonin ausgezogen. Das rohe Cinchonidin krystallisirt man aus Alkohol mehreremal um, entfernt das Chinin und Chinidin durch Behandeln mit Aether und krystallisirt den Rückstand noch einmal aus Alkohol. — Harte, glasglänzende Prismen, die leicht zu pulvern sind, an der Luft nicht verwittern, in 2180 Theilen kaltem und 1858 Theilen kochendem Wasser, in 12 Theilen kaltem Alkohol und wenig in Aether löslich sind; die Lösung in absolutem Alkohol lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Das Cinchonidin schmilzt bei 175°, erstarrt wieder krystallinisch und verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Verbreitung eines bittermandelähnlichen Geruchs.

Bei Destillation mit Kalihydrat entwickelt sich Chinolin.

Mit Chlorwasser und Ammoniak giebt das Cinchonidin nicht die grüne Färbung, wodurch Chinin und Chinidin sich auszeichnen; die Beimengung des letzteren, welches in dem im Handel vorkommenden Cinchonidin häufig enthalten ist, lässt sich durch diese Reaction entdecken.

Die Cinchonidinsalze sind meistens leichter löslich in Wasser als die Chininsalze, sehr leicht löslich in Alkohol, aber kaum in Aether; kaustische und kohlensaure Alkalien bringen in ihren Lösungen pulverige, krystallinisch werdende Niederschläge hervor, die im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich sind; in höherer Temperatur verwandeln sie sich in Cinchonicinsalze.

Salzsaures Cinchonidin. Neutrales $C_{20}H_{24}N_2O_2, HCl$. Grosse, glasglänzende Prismen, in 27 Theilen kaltem Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich. — Saures $C_{20}H_{24}N_2O_2, 2HCl + 2aq$. In Wasser und Alkohol leicht lösliche, grosse Krystalle. Platinchlorid bringt in der Lösung einen orangefarbenen Niederschlag hervor: $C_{20}H_{24}N_2O_2, 2(HCl, PtCl_2)$. Mit Sublimat entsteht ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes Doppelsalz: $C_{20}H_{24}N_2O_2, 2(HCl, HgCl)$.

Fluorwasserstoffsaures Cinchonidin. Leicht lösliche, seidenglänzende Nadeln.

Salpetersaures Cinchonidin. In Wasser leicht lösliche warzige Krusten.

Chlorsaures Cinchonidin. Seidenglänzende, büschelförmig vereinigte lange Prismen.

Schwefelsaures Cinchonidin. Neutrales $2C_{20}H_{24}N_2O_2, S_2H_2O_8$. Lange, seidenglänzende Nadeln, die sternförmig vereinigt sind, sich leicht in Alkohol, in 130 Theilen kaltem Wasser und 16 Theilen kochendem Wasser lösen. Saures. Die zum Syrup verdunstete Lösung erstarrt zu einer aus Nadeln zusammengesetzten Masse.

Ameisensaures Cinchonidin. Lange, ziemlich lösliche Nadeln.

Essigsaures Cinchonidin. Lange, sehr wenig lösliche Nadeln.

Das buttersaure und valeriansaure Cinchonidin krystallisiren in Warzen.

Oxalsaures Cinchonidin setzt sich beim Erkalten der heiss vermischten weingeistigen Lösungen von Oxalsäure und Cinchonidin in langen Nadeln ab; in Wasser sind sie wenig löslich.

Saures und neutrales weinsaures Cinchonidin krystallisiren in Nadeln.

Chinasaures Cinchonidin. In Wasser und Alkohol leicht lösliche kleine Nadeln.

§. 1485. Methyl-Cinchonidin. — Das aus dem Jodür mit Silberoxyd abgeschiedene Oxydhydrat gleicht dem Methyl-Cinchonin. — Das Jodür $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{24}N_2O_2\\ CH_3\end{matrix}\right\}J$, durch Einwirkung des Jodmethyls auf Cinchonidin entstehend, krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen, glänzenden Nadeln.

§. 1486. Cinchonicin $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Es entsteht bei mehrstündigem Erhitzen des schwefelsauren Cinchonins oder Cinchonidins auf 120°—130°. — Das Cinchonicin scheidet sich aus seinen Lösungen als flüssiges Harz ab, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol,

lenkt die Polarisationsebene nach rechts, verbindet sich mit Kohlensäure und treibt in der Kälte das Ammoniak aus.

Aricin $C_{23} H_{26} N_2 O_8$.

§. 1487. Es kommt in der Cusco- und Jaën-China vor. Die Rinde wird mit angesäuertem Wasser behandelt, der Auszug mit Kalk gefällt, der Niederschlag mit kochendem Weingeist ausgezogen und das daraus krystallisirende Aricin durch Ueberführung in die salzsaure Verbindung, Fällung mit Ammoniak und Entfärbung der abgeschiedenen Basis in weingeistiger Lösung mit Thierkohle, gereinigt. — Lange, weisse, prismatische Krystalle, kaum in Wasser, leicht in Alkohol, weniger in Aether löslich; sie schmelzen bei 188° und verkohlen in höherer Temperatur.

Concentrirte Salpetersäure löst das Aricin mit grüner Farbe.

Das Aricin reagirt alkalisch; die Salze sind im Allgemeinen leicht löslich und krystallisirbar; ihre Lösungen werden durch Alkalien gefällt und der Niederschlag ist etwas löslich in Ammoniak.

Salzsaures Aricin $C_{23} H_{26} N_2 O_8, H Cl + x aq.$ Es krystallisirt aus heisser weingeistiger Lösung. Platinchlorid bringt in der Lösung einen citronengelben, aus Weingeist in Tafeln krystallisirenden Niederschlag hervor: $C_{23} H_{26} N_2 O_8, H Cl, Pt Cl_2$.

Jodwasserstoffsaures Aricin $C_{23} H_{26} N_2 O_8, H J$. — Citronengelbe, in Wasser wenig lösliche Nadeln.

Schwefelsaures Aricin. Das neutrale Salz scheidet sich aus heissem Wasser als gelatinöse Masse ab. — Das saure Salz, $C_{23} H_{26} N_2 O_8, S_2 H_2 O_8$, krystallisirt in Nadeln.

Chinolin (Leukolin) $C_9 H_7 N$ ($C_{10} H_9 N$?).

§. 1488. Man erhält es bei Destillation des Chinin, Cinchonins, Strychnins (und Berberins) mit Kalihydrat; ausserdem findet es sich im Steinkohlentheeröl. — Darstellung aus dem Steinkohlentheer siehe §. 720. — In einer tubulirten Retorte wird Kalihydrat zum Schmelzen erhitzt und in kleinen Portionen gepulvertes Cinchonin und von Zeit zu Zeit etwas Wasser hinzugebracht; es entwickelt sich Wasserstoff und das Chinolin destillirt zugleich mit Wasser über, man entwässert es mit Chlorcalcium und unterwirft es der Rectification. — Farbloses, entfernt nach bittern Mandeln, aber unangenehm riechendes Oel, das scharf und bitter schmeckt, ein spec. Gew. von 1,081 besitzt, bei —20° nicht fest wird, bei 239° siedet, aber jedesmal einen geringen gelben Rückstand lässt; an der Luft verharzt es. In kaltem Wasser ist es kaum, etwas mehr in kochendem Wasser, in jedem Verhältniss in Holzgeist, Weingeist, Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff, den flüchtigen und fetten Oelen löslich; es löst viel Wasser.

Salpetersäure greift es langsam an und erzeugt eine harzige Masse; übermangansaures Kali bildet Oxalsäure und Ammoniak. Chromsäurelösung bringt einen gelben krystallinischen Niederschlag hervor, die trockne Säure erhitzt sich damit bis zur Entzündung. Chlor und Brom verharzen es; Jod löst sich darin, ohne Krystalle zu bilden. Chlorkalk färbt es nicht.

Chlorsaures Kali und Salzsäure verwandeln das Chinolin in der Wärme in ein gelbes, beim Erkalten erstarrendes Oel.

Kalium entwickelt Wasserstoff.

Ueber rothglühenden Kalk geleitet wird das Chinolin nicht zersetzt.

Die Chinolinsalze krystallisiren schwierig.

Salzsaures Chinolin. Chinolin absorbirt Salzsäuregas und es entstehen zerfliessliche Krystalle; die Lösung hinterlässt beim Verdunsten im Vacuum einen dicken Syrup. Salzsäuregas scheidet aus der ätherischen Chinolinlösung Oeltropfen ab, die nach langer Zeit krystallinisch werden. Platinchlorid bringt in der Lösung einen Niederschlag hervor: $Ɛ_9 H_7 N, H Ɛl, Pt Ɛl_2$ (?), der sich aus heissem Wasser krystallinisch abscheidet; aus sehr verdünnten Lösungen setzt er sich in schönen gelben Nadeln ab. — Sublimat fällt aus der alkoholischen Chinolinlösung eine weisse krystallinische Verbindung $Ɛ_9 H_7 N, 2 Hg Ɛl$ (?). — Chlorcadmium mit salzsaurem Chinolin vermischt bildet eine harte Masse von der Zusammensetzung $Ɛ_9 H_7 N, H Ɛl, Cd Ɛl$. — Chlorwismuth verhält sich ähnlich; die Verbindung krystallisirt aus heisser Salzsäure in Nadeln.

Salpetersaures Chinolin. Weisse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, die an der Luft roth werden, beim Erhitzen schmelzen und ein krystallinisches Sublimat geben.

Schwefelsaures Chinolin ist zerfliesslich.

Oxalsaures Chinolin. Die im Wasserbade stark eingedampfte Lösung bräunt sich an der Luft und erstarrt im Vacuum zu einem gefärbten Krystallbrei, welchem absoluter Alkohol die färbende Substanz entzieht.

Gerbsaures Chinolin ist ein flockiger, in Alkohol und kochendem Wasser löslicher Niederschlag.

Alkaloide der Strychnosarten.

§. 1489. In den Krähenaugen (Samen von Strychnos nux vomica), der falschen Angusturarinde (Rinde desselben Baums), den Ignatiusbohnen (von Strychnos Ignatii), dem Schlangenholze (von Strychnos colubrina) und in dem Pfeilgifte der Eingebornen auf Borneo, Upas tiente (aus der Rinde von Strychnos Tiente bereitet), sind drei Alkaloide enthalten:

Strychnin — $Ɛ_{21} H_{22} N_2 O_4$,
Brucin — $Ɛ_{23} H_{26} N_2 O_8 + 8$ aq.,
Igasurin — ?.

Sie finden sich in den Strychnosarten an Igasursäure gebunden.

Strychnin $Ɛ_{21} H_{22} N_2 O_4$.

§. 1490. Es wird in der Regel aus den Brechnüssen dargestellt. — Die geraspelten Brechnüsse werden mit verdünntem Weingeist mehrmals ausge-

kocht; die Auszüge befreit man durch Destillation von dem grössten Theil des Weingeistes, fällt mit essigsaurem Bleioxyd und das überschüssige zugesetzte Blei aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff, verdunstet die klare Lösung darauf bis auf etwa die Hälfte des Gewichts der angewandten Brechnüsse, lässt sie nach Zusatz von gebrannter Magnesia 8 Tage stehen, sammelt den Magnesianiederschlag, trocknet ihn und kocht ihn mit Weingeist aus; wird von der Lösung der Weingeist abdestillirt, so fällt das Strychnin zu Boden, während das Brucin in den Mutterlaugen bleibt. Um das Strychnin vollkommen rein zu erhalten, neutralisirt man es genau mit Salpetersäure und lässt krystallisiren; es schiessen dann zuerst Nadeln von salpetersaurem Strychnin, später grössere Krystalle von salpetersaurem Brucin an.

Das Strychnin krystallisirt in irregulären Octaedern oder in Prismen, welche farblos sind, äusserst bitter schmecken, sich nicht in Wasser, Aether und den fetten Oelen, kaum in absolutem Alkohol, leicht in gewöhnlichem Weingeist und den flüchtigen Oelen lösen; die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Das Strychnin schmilzt nicht und fängt etwas über 300° an zu verkohlen.

Concentrirte Salpetersäure färbt es roth, beim Erwärmen damit scheint Nitrostrychnin zu entstehen, welches sich beim Erkalten als harzige Masse absetzt, in kochendem Wasser erst schmilzt, dann gelöst wird und in gelben warzigen Krystallen wieder anschiesst.

Mit concentrirter Schwefelsäure und einer oxydirend wirkenden Substanz — Bleisuperoxyd, Braunstein, chromsaurem Kali u. s. w. — versetzt, färbt sich das Strychnin vorübergehend violett. Beim Kochen mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure entsteht ein in Alkohol und Wasser wenig, in Aether und den Alkalien leicht löslicher Körper.

Wird das Strychnin mit chlorsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so tritt lebhafte Reaction ein und die heisse wässrige Lösung des Products setzt beim Erkalten schwefelsaures Strychnin und beim Eindampfen flüchtige und sauer reagirende Nadeln ab (Strychninsäure).

Chlor bewirkt in einer Strychninlösung Bildung weisser Wolken (von Trichlorstrychnin?), zugleich entsteht Chlorstrychnin. — Brom verhält sich ähnlich. — Jod geht eine Verbindung mit dem Strychnin ein.

Alkalien lösen das Strychnin nicht. — Bei gelindem Erhitzen mit Kalihydrat entsteht eine rothe, zum Theil in kochendem Wasser lösliche Masse; die Lösung entwickelt mit Säuren einen widrigen Geruch und scheidet gelbe Flocken ab. — Schmelzendes Kalihydrat entwickelt aus dem Strychnin Chinolin.

Mit Jodäthyl und Chloramyl liefert das Strychnin Salze des Aethylstrychnins und Amylstrychnins.

Das Strychnin wirkt sehr giftig.

Die Strychninsalze sind in der Regel krystallisirbar; ihre Lösungen werden von Chlor getrübt und geben mit Sulfocyankalium einen krystallinischen Niederschlag.

Salzsaures Strychnin $\text{Є}_{21}\,\text{Ħ}_{22}\,N_2\,O_4,\,\text{Ħ}\,\text{Єl} + 3\,aq.$ In Wasser leicht lösliche, warzig vereinigte Nadeln. — Platinchlorid fällt aus der Lösung eine hellgelbe Verbindung: $\text{Є}_{21}\,\text{Ħ}_{22}\,N_2\,O_4,\,\text{Ħ}\,\text{Єl},\,Pt\,\text{Єl}_2$. — Goldchlorid bringt einen gelben, aus Weingeist in Nadeln krystallisirenden Niederschlag hervor: $\text{Є}_{21}\,\text{Ħ}_{22}\,N_2\,O_4,\,\text{Ħ}\,\text{Єl},\,Au\,\text{Єl}_3$. — Sublimat fällt einen aus Alkohol krystallisirenden Niederschlag: $\text{Є}_{21}\,\text{Ħ}_{22}\,N_2\,O_4,\,\text{Ħ}\,\text{Єl},\,2\,Hg\,\text{Єl}$. Aus der weingeistigen Strych-

ninlösung fällt Sublimat eine weisse krystallinische Verbindung: $C_{21} H_{22} N_2 O_4, 2 Hg Cl$, die aus der Lösung in Salzsäure Krystalle der vorigen, aus der Lösung in Schwefelsäure Krystalle von der Zusammensetzung $2 C_{21} H_{22} N_2 O_4, S_2 H_2 O_8, 4 Hg Cl$ liefert.

Bromwasserstoffsaures Strychnin $C_{21} H_{22} N_2 O_4, H Br$. In Wasser lösliche Krystalle.

Jodwasserstoffsaures Strychnin $C_{21} H_{22} N_2 O_4, H J$. In Wasser schwer lösliche Nadeln.

Fluorwasserstoffsaures Strychnin $C_{21} H_{22} N_2 O_4, 4 H Fl + 4 aq$. Concentrisch vereinigte Prismen.

Salpetersaures Strychnin $C_{21} H_{22} N_2 O_4, N H O_6$. Büschelförmig vereinigte Nadeln, die in heissem Wasser weit mehr als in kaltem, wenig in Alkohol und nicht in Aether löslich sind. — Salpetersaures Silberoxyd bringt in der alkoholischen Strychninlösung einen krystallinischen Niederschlag hervor: $C_{21} H_{22} N_2 O_4, N Ag O_6$.

Chlorsaures Strychnin. Kurze Prismen.

Ueberchlorsaures Strychnin $C_{21} H_{22} N_2 O_4, Cl H O_8 + 2 aq$. Kleine glänzende, in kaltem Wasser wenig lösliche Prismen.

Jodsaures Strychnin. Lange, büschelförmig vereinigte, leicht lösliche Nadeln.

Ueberjodsaures Strychnin. Sechsseitige Säulen, ziemlich löslich in Wasser und Alkohol.

Schwefelsaures Strychnin. Neutrales $2 C_{21} H_{22} N_2 O_4, S_2 H_2 O_8 + 14 aq$. Kleine, in weniger als 10 Theilen kaltem Wasser lösliche Prismen. Saures $C_{21} H_{22} N_2 O_4, S_2 H_2 O_8$. Lange Nadeln.

Unterschwefligsaures Strychnin $2 C_{21} H_{22} N_2 O_4, S_4 H_2 O_6 + 6 aq$. Rhombische, in kaltem Wasser schwer lösliche Platten, welche sich bilden, wenn eine mit Schwefelammonium versetzte weingeistige Strychninlösung an der Luft steht.

Chromsaures Strychnin $2 C_{21} H_{22} N_2 O_4, 2 Cr O_3, 2 H O$. Bräunlich gelber Niederschlag, der aus heissem Wasser in orangefarbenen Nadeln krystallisirt.

Phosphorsaures Strychnin $C_{21} H_{22} N_2 O_4, P H_3 O_8 + 4 aq$. Lange Nadeln, welche sich aus einer warmen Lösung des Strychnins in mässig verdünnter Phosphorsäure abscheiden. — Wird die Lösung mit gepulvertem Strychnin einige Tage digerirt, so entsteht ein schwer lösliches, in Tafeln krystallisirendes Salz: $2 C_{21} H_{22} N_2 O_4, P H_3 O_8 + 18 aq$.

Ferrocyanwasserstoffsaures Strychnin $4 C_{21} H_{22} N_2 O_4, 4 Cy H, 2 Cy Fe + 16 aq$. Ferrocyankalium fällt die concentrirte Lösung eines Strychninsalzes und beim Vermischen mit verdünnteren Lösungen bilden sich hellgelbe, grosse Prismen; sie sind in kaltem Wasser schwer löslich, leichter, aber unter Zersetzung, in heissem Wasser. Weingeistige Strychnin- und Ferrocyanwasserstofflösungen setzen nach dem Vermischen einen weissen, pulvrigen, nicht krystallinischen Niederschlag ab: $C_{21} H_{22} N_2 O_4, 4 Cy H, 2 Cy Fe + 5 aq$.

Ferricyanwasserstoffsaures Strychnin $3 C_{21} H_{22} N_2 O_4, 3 Cy H, 3 Cy fe + 12 aq$. Kleine, goldgelbe, glänzende Krystalle, die Ferricyankalium aus der Lösung eines Strychninsalzes abscheidet und die auch beim Kochen des Berlinerblaus mit Strychnin entstehen; die wässrige Lösung zersetzt sich beim anhaltenden Kochen.

Cyanquecksilber-Strychnin $C_{21} H_{22} N_2 O_4, Cy Hg$. Krystallinischer Niederschlag, welcher auf Zusatz von Cyanquecksilber zu einer weingeistigen Strychninlösung entsteht. — Aus den verdünnten, kochend vermischten Lösungen von salzsaurem Strychnin und Cyanquecksilber setzen sich farblose Krystalle ab: $C_{21} H_{22} N_2 O_4, H Cl, Hg Cy$. — Unter denselben Umständen entstehen zuweilen Prismen von der Zusammensetzung $C_{21} H_{22} N_2 O_4, H Cl, 4 Cy Hg$.

Sulfocyansaures Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_4$, $CyHS_2$. In Nadeln krystallisirendes Salz, welches Sulfocyankalium aus der Lösung eines Strychninsalzes abscheidet.

Essigsaures Strychnin ist sehr leicht löslich.

Oxalsaures Strychnin. Neutrales $2C_{21}H_{22}N_2O_4$, $C_2H_2O_8$. Leicht lösliches Salz. — Saures $C_{21}H_{22}N_2O_4$, $C_2H_2O_8$. Es krystallisirt aus der mit Oxalsäure versetzten Lösung des vorigen Salzes.

Weinsaures Strychnin. Neutrales $2C_{21}H_{22}N_2O_4$, $C_4H_6O_{12}$ + n aq. Schöne Krystalle, die bei 100° mehr oder weniger Krystallwasser verlieren, je nachdem sie Rechts- oder Linksweinsäure enthalten. Saures $C_{21}H_{22}N_2O_4$, $C_4H_6O_{12}$ + 6 aq. Die Krystalle des rechtsweinsauren Salzes verlieren bei 100° das Krystallwasser langsamer, als die des linksweinsauren Salzes, unterscheiden sich ferner in der Krystallform und wenn sie mit absolutem Alkohol übergossen werden, so löst sich das linksweinsaure etwas und wird darauf undurchsichtig, während das rechtsweinsaure sich nicht löst und durchsichtig bleibt.

Hippursaures Strychnin. Leicht lösliche, warzige Krystalle.

Mellithsaures Strychnin. In Alkohol nicht, in Wasser kaum löslicher, krystallinischer Niederschlag.

§. 1491. Chlorstrychnin $C_{21}H_{21}ClN_2O_4$. Durch die heisse Lösung des salzsauren Strychnins wird Chlor geleitet; die Flüssigkeit vom ausgeschiednen Harz filtrirt, und mit Ammoniak das Chlorstrychnin gefällt. —

Schwefelsaures Chlorstrychnin $2C_{21}H_{21}ClN_2O_4$, $S_2H_2O_8$ + 14 aq. Weisse Krystalle.

Trichlorstrychnin $C_{21}H_{19}Cl_3N_2O_4$ (?). Chlor wird in die sehr verdünnte Lösung eines Strychninsalzes geleitet und der entstehende weisse Niederschlag aus Aether umkrystallisirt. — Aus Aether krystallisirt das Trichlorstrychnin in glänzenden Blättchen, aus Alkohol in mikroscopischen Nadeln, in Wasser ist es kaum löslich, bei 150° verkohlt es ohne zu schmelzen. Mit den Säuren scheint es keine Salze zu bilden.

Bromstrychnin entsteht wahrscheinlich bei Behandlung der Lösung eines Strychninsalzes mit Brom, wobei dieselben Erscheinungen wie beim Chlor auftreten.

§. 1492. Jodstrychnin $4C_{21}H_{22}N_2O_4$, $6J$. Strychnin wird mit Jod zusammengerieben, mit kochendem Wasser jodwasserstoffsaures Strychnin ausgezogen und der Rückstand aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Jodstrychnin fällt zugleich mit freiem Jod, wenn eine Lösung von jodwasserstoffsaurem Strychnin mit Jodsäure versetzt wird. — Gelbe, dem Musivgold ähnliche Blättchen, die nicht in Wasser und Aether, dagegen in kochendem Alkohol löslich sind, sich beim Erhitzen zersetzen, ohne vorher zu schmelzen, von verdünnten Säuren in der Kälte nicht, in der Wärme in Jod und Strychnin zerlegt werden; Kali und Natron zersetzen das Jodstrychnin ebenfalls erst in der Wärme, Ammoniak ist ohne Einwirkung; salpetersaures Silberoxyd fällt aus der Lösung Jodsilber.

§. 1493. Aethylstrychnin. Die Jodwasserstoffverbindung mit Silberoxyd behandelt giebt eine purpurrothe Lösung. — Die Salze krystallisiren leicht.

Jodwasserstoffsaures Aethylstrychnin $C_{21}H_{21}(C_2H_5)N_2O_4$, HJ entsteht beim Erhitzen des Strychnins mit Jodäthyl auf 100°; es ist ein schwe-

res, krystallinisches Pulver, in 50 — 60 Theilen kochendem und in 170 Theilen kaltem Wasser löslich.

Amylstrychnin. Die salzsaure Verbindung [$\mathrm{C}_{21}\mathrm{H}_{21}(\mathrm{C}_5\mathrm{H}_{11})\mathrm{N}_2\mathrm{O}_4$, HCl?] wird beim Erhitzen des Strychnins mit Chloramyl im Wasserbade erhalten.

Brucin $\mathrm{C}_{23}\mathrm{H}_{26}\mathrm{N}_2\mathrm{O}_8 + 8\,aq.$

§. 1494. Es ist in den Mutterlaugen enthalten, aus welchen das Strychnin krystallisirt ist (§. 1490); man vermischt sie mit Oxalsäure, wäscht die beim Verdunsten erhaltenen Krystalle von oxalsaurem Brucin in der Kälte mit absolutem Alkohol, der die färbenden Substanzen entzieht, zerlegt das oxalsaure Salz mit Kalk und krystallisirt das abgeschiedene Brucin aus Weingeist um. — In der falschen Angusturarinde scheint nur Brucin, kein Strychnin enthalten zu sein; der heisse wässrige Auszug dieser Rinde soll mit Oxalsäure versetzt beim Verdunsten oxalsaures Brucin liefern, das wie vorhin angegeben ist gereinigt wird. — Bei langsamem Verdunsten der Lösung in wässrigem Alkohol wird das Brucin in ziemlich grossen Prismen, aus heisser wässriger Lösung in blättrigen Krystallen erhalten, die an der Luft verwittern, etwas über 100° in ihrem Krystallwasser schmelzen, sich in 500 Theilen kochendem und 850 Theilen kaltem Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether und den fetten Oelen, wenig in den flüchtigen Oelen lösen; die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Brucin erst rosa, dann gelb und grüngelb.

Salpetersäure färbt es roth, entwickelt Salpetersäure-Methyläther und bildet Cacothelin; Zinnchlorür führt die rothe Farbe der salpetersauren Lösung in violett über.

Bei der Destillation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure entwickeln sich brennbare Gase und Ameisensäure und wahrscheinlich Holzgeist gehen über; Quecksilberoxyd so wie chromsaures Kali und Schwefelsäure verhalten sich ähnlich. — Mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure gekocht verwandelt sich das Brucin in eine braune Masse.

Chlor färbt die Brucinlösung gelb, dann roth und zuletzt scheiden sich unter Entfärbung der Flüssigkeit nicht krystallisirbare, gelbliche Flocken ab.

Brom färbt das Brucin violett; mit schwefelsaurem Brucin bildet es Brombrucin und ein Harz.

Mit Jod geht es zwei Verbindungen ein.

Das Brucin ist weniger giftig als das Strychnin.

Die Brucinsalze krystallisiren in der Regel; aus ihren Lösungen wird das Brucin durch die Alkalien (auch durch Morphin und Strychnin) gefällt.

Salzsaures Brucin $\mathrm{C}_{23}\mathrm{H}_{26}\mathrm{N}_2\mathrm{O}_8$, HCl. Kleine Prismen. Platinchlorid bringt in der Lösung einen gelben Niederschlag hervor: $\mathrm{C}_{23}\mathrm{H}_{26}\mathrm{N}_2\mathrm{O}_8$, HCl, PtCl_2. — Wird weingeistige Sublimatlösung mit einer weingeistigen Lösung des salzsauren Brucins vermischt, so bildet sich ein Krystallbrei, der sich in der Wärme in salzsäurehaltigem Weingeist löst und beim Erkalten Nadeln absetzt: $\mathrm{C}_{23}\mathrm{H}_{26}\mathrm{N}_2\mathrm{O}_8$, HCl, $2\,\mathrm{HgCl}$.

Jodwasserstoffsaures Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_8, HJ + 4$ aq. In kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen oder Prismen.

Fluorwasserstoffsaures Brucin. Kleine Prismen.

Salpetersaures Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_8, NHO_6 + 4$ aq. Farblose Prismen.

Chlorsaures Brucin. Farblose Krystalle.

Ueberchlorsaures Brucin. Kleine, in kaltem Wasser wenig lösliche Prismen.

Jodsaures Brucin. Beim Verdunsten der Lösung des Brucins in Jodsäure schiessen seidenglänzende, undurchsichtige, alkalisch reagirende und harte, durchsichtige, sauer reagirende Krystalle an.

Ueberjodsaures Brucin. Farblose Nadeln.

Schwefelsaures Brucin. Neutrales $2C_{23}H_{26}N_2O_8, S_2H_2O_8 +$ 14 aq. Lange, leicht in Wasser, wenig in Alkohol lösliche Nadeln. — Aus der Lösung dieses Salzes in verdünnter Schwefelsäure krystallisirt ein saures Salz.

Unterschwefligsaures Brucin $2C_{23}H_{26}N_2O_8, S_4H_2O_6 + 10$ aq. In kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln; sie werden wie das entsprechende Strychninsalz dargestellt.

Phosphorsaures Brucin $2C_{23}H_{26}N_2O_8, PH_3O_8$. Aus der Lösung des Brucins in Phosphorsäure scheiden sich grosse, gelbliche, in kaltem Wasser ziemlich, in heissem Wasser in jedem Verhältniss lösliche Prismen ab. — Wendet man Phosphorsäure im Ueberschuss an, so krystallisirt ein saures Salz in grossen Tafeln. — Bei Digestion des Brucins mit saurem phosphorsaurem Natron entsteht ein in kurzen Prismen krystallisirendes Doppelsalz: $C_{23}H_{26}N_2O_8, PH_2NaO_8$.

Ferrocyanwasserstoffsaures Brucin $4C_{23}H_{26}N_2O_8, 4CyH, 2CyFe + 4$ aq. In kaltem Wasser und Alkohol schwer lösliche Nadeln, welche sich beim Vermischen der Lösungen von Ferrocyankalium und salpetersaurem Brucin abscheiden. — Ferrocyanwasserstoffsäure und Brucin geben beim Vermischen ihrer weingeistigen Lösungen einen weissen, amorphen Niederschlag.

Ferricyanwasserstoffsaures Brucin wird durch Ferricyankalium als gelber, krystallinischer Niederschlag aus der Lösung eines Brucinsalzes gefällt.

Sulfocyansaures Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_8, CyHS_2$. Weingeistige Lösungen von Brucin und Sulfocyansäure werden vermischt; in Wasser ziemlich lösliche, farblose Blättchen.

Essigsaures Brucin ist leicht löslich und nicht krystallisirbar.

Weinsaures Brucin. Neutrales $2C_{23}H_{26}N_2O_8, C_4H_6O_{12} + n$ aq. Man löst 2 Aeq. Brucin und 1 Aeq. Weinsäure in heissem Wasser; die Krystalle des Salzes sind durchsichtig, leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser löslich. — Bei Anwendung von Rechtsweinsäure erhält man aus Wasser Blättchen, die 16 Aeq. Krystallwasser enthalten, von welchen 15 Aeq. bei 100°, der Rest bei 150° entweicht; aus Weingeist krystallisirt das Salz mit 11 Aeq. Wasser, von welchen 10 Aeq. bei 100°, der Rest bei 150° entweicht. Die Linksweinsäure liefert mit Brucin nur ein Salz mit 28 Aeq. Krystallwasser, man mag es aus Wasser oder Weingeist krystallisiren lassen. — Saures $C_{23}H_{26}N_2O_8, C_4H_6O_{12}$. Gleiche Aeq. der Säure und Brucin werden vermischt. — Die Rechtsweinsäure liefert ein wasserfreies Salz, die Linksweinsäure ein Salz mit 10 Aeq. Krystallwasser.

§. 1495. Brombrucin $C_{23}H_{25}BrN_2O_8$. In eine wässrige Lösung des schwefelsauren Brucins wird eine weingeistige Bromlösung gegossen, bis der dritte oder vierte Theil des Brucins als harzige Masse abgeschieden ist; von dieser giesst man die Flüssigkeit ab, fällt sie mit Ammoniak und krystallisirt den Niederschlag aus sehr schwachem Alkohol um. —

Kleine, schwach bräunlich gefärbte Nadeln, welche durch Salpetersäure nicht roth gefärbt werden.

§. 1496. Jodbrucin. Wird in eine alkoholische Brucinlösung Jodtinctur getropft, so entsteht ein orangefarbener Niederschlag, wahrscheinlich 4 $C_{23}H_{26}N_2O_8$, 6 J zusammengesetzt. — Reibt man Brucin mit überschüssigem Jod oder Jodtinctur zusammen, so bildet sich ein braunes, in heissem Alkohol lösliches Pulver, welches durch Säuren und salpetersaures Silberoxyd zersetzt wird; die Zusammensetzung ist 2 $C_{23}H_{26}N_2O_8$, 6 J.

§. 1497. Cacothelin $C_{20}H_{22}(NO_4)_2N_2O_{10}$. Brucin färbt sich roth beim Uebergiessen mit concentrirter Salpetersäure, erhitzt sich, entwickelt Salpetrigsäure-Methyläther, Stickoxyd (und als secundäres Product Kohlensäure); nach dem Aufhören der Reaction fällt Cacothelin und in der Lösung ist Oxalsäure:

$$\underset{\text{Brucin}}{C_{23}H_{26}N_2O_8} + 5NHO_6 = \underset{\text{Cacothelin}}{C_{20}H_{22}(NO_4)_2N_2O_{10}} + \underset{\text{Salpetrigsäure-Methyläther}}{CH_3NO_4} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_8} + 2NO_2 + 4HO$$

Das Cacothelin scheidet sich in krystallinischen Flocken aus der Lösung des Brucins in concentrirter Salpetersäure ab und auf Zusatz von Weingeist erhält man eine neue Menge aus der abgegossenen Flüssigkeit; aus verdünnter Salpetersäure krystallisirt es in gelben Blättchen; in Aether ist es nicht, in kochendem Wasser und Alkohol kaum löslich, beim Erhitzen zersetzt es sich mit Heftigkeit. Am Lichte färbt sich das Cacothelin braun. — Von den Alkalien wird es mit gelber Farbe gelöst und mit den Metalloxyden geht es Verbindungen ein. —

Das Cacothelin vereinigt sich mit den Säuren, aber die Verbindungen werden schon durch Wasser zersetzt; die Platinverbindung, $C_{20}H_{22}(NO_4)_2N_2O_{10}$, H Cl, Pt Cl_2, ist ein krystallinischer Niederschlag.

Igasurin.

§. 1498. Es ist in den Krähenaugen gefunden. — Die concentrirten Mutterlaugen, aus welchen in der Siedhitze mit Kalk Strychnin und Brucin gefällt sind, setzen nach einigen Tagen das Igasurin krystallinisch ab; man löst es in verdünnter Salzsäure, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und fällt die Basis wieder mit Ammoniak; durch Umkrystallisiren aus Weingeist wird sie vollkommen gereinigt.

Farblose, seidenglänzende Prismen, in 100 Thl. kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, den flüchtigen Oelen, wenig in Aether löslich; die alkoholische Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Beim Erhitzen schmilzt das Igasurin erst in seinem Krystallwasser und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Concentrirte Schwefelsäure färbt es erst rosafarben, dann gelb und zuletzt grün; concentrirte Salpetersäure färbt es roth und auf Zusatz von Zinnchlorür geht die Farbe in violett über.

Chlor durch die salzsäure Lösung des Igasurins geleitet, bringt anfangs rothe, darauf gelbe Färbung und Bildung eines pulverigen Niederschlags hervor; unterbricht man das Einleiten des Gases, so löst sich der Niederschlag beim Umschütteln wieder auf und die Flüssigkeit bleibt nur schwach grün gefärbt.

Eine Lösung des Jods in Jodkalium fällt die Igasurinlösung rothbraun.

Das Igasurin schmeckt stark bitter und wirkt auf den Organismus dem Strychnin und Brucin ähnlich.

Die Salze des Igasurins sind im Allgemeinen löslich und krystallisirbar; Alkalien fällen aus ihren Lösungen die Basis, die aber im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist.

Salzsaures Igasurin. Farblose Krystalle, in 2 Thl. kochendem und etwa 4 Thl. kaltem Wasser löslich.

Salpetersaures Igasurin. Leicht lösliche Krystalle, die bei freiwilligem Verdunsten der Lösung farblos erhalten werden.

Schwefelsaures Igasurin. In 4 Thl. kochendem und 10 Thl. kaltem Wasser lösliche, seidenglänzende Krystalle.

Piperin $C_{34} H_{38} N_2 O_{12}$. *)

§. 1499. Diese Basis kommt in den verschiedenen Varietäten des Pfeffers vor. — Gestossener Pfeffer wird mit Weingeist ausgekocht, der Weingeist vom Auszuge abdestillirt, der Rückstand mit Kalkhydrat im Wasserbade zur Trockne gebracht und wieder mit kochendem Weingeist behandelt; dieser zieht das Piperin aus und lässt eine Verbindung des Kalks mit Harz ungelöst; die aus der weingeistigen Lösung angeschossenen Krystalle des Piperins werden durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt.

Farblose Prismen, die nicht in kaltem, kaum in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, weniger in Aether löslich sind; auch von den flüchtigen Oelen und Essigsäure werden sie gelöst, aber nicht von den Alkalien; die Lösungen wirken nicht auf polarisirtes Licht; bei etwa 100° schmilzt das Piperin und liefert bei trockner Destillation ein scharfes Oel.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Piperin mit rother Farbe gelöst, von Wasser wieder gefällt; concentrirte Salzsäure löst es in der Wärme. — Salpetersäure wirkt heftig ein, wobei rothe Dämpfe und der Geruch nach bittern Mandeln auftreten, während zugleich ein braunes Harz abgeschieden wird; verdunstet man die salpetersaure Lösung, so bleibt ein brauner Rückstand, der sich in Kali mit rother Farbe löst und beim Kochen mit Kali Piperidin entwickelt.

Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 150°—160° entwickelt sich Piperidin und eine andere Basis (Picolin?) und der Rückstand hinterlässt bei Behandlung eine harzige, stickstoffhaltige Säure; bei 200° entwickelt sich zugleich mit dem Piperidin Ammoniak und im Rückstand ist dann eine stickstofffreie, nicht krystallisirbare Säure.

Das Piperin ist eine schwache Basis.

*) Vielleicht kommt im Pfeffer zuweilen ein anderes, mit dem Piperin homologes Alkaloid $C_{35} H_{40} N_2 O_{12}$ vor, welches beim Erhitzen mit Natronkalk eine dem Piperidin homologe Basis $C_6 H_{13} N$ liefert.

Salzsaures Piperin. Piperin absorbirt Salzsäuregas und färbt sich gelb; das Product schmilzt und krystallisirt beim Erkalten, wird aber von Wasser zersetzt. — Das Platindoppelsalz $C_{34}H_{38}N_2O_{12}$, HCl, $PtCl_2$, wird in grossen orangefarbenen Krystallen erhalten, wenn man concentrirte weingeistige Lösungen von Piperin und Platinchlorid vermischt, concentrirte Salzsäure zufügt und der freiwilligen Verdunstung überlässt; in Wasser sind sie wenig löslich, in heissem Weingeist ziemlich und setzen sich daraus als Krystallpulver ab; etwas über 100° schmelzen sie und zersetzen sich. — Sublimat in Weingeist gelöst und zu einer weingeistigen und mit Salzsäure vermischten Piperinlösung gefügt, veranlasst nach einiger Zeit die Bildung gelblicher Krystalle, $C_{34}H_{38}N_2O_{12}$, HCl, $2HgCl$, die nicht in Wasser, wenig in kaltem, leichter in kochendem Alkohol löslich sind.

§. 1500. Piperidin $C_5H_{11}N\left[N\begin{cases}C_5H_{10}{}^{*)}\\H\end{cases}\right]$. Piperin wird mit 2½—3 Thl. Natronkalk destillirt, im Destillat Kalihydrat gelöst und das sich abscheidende Oel rectificirt; zwischen 105° und 106° geht das Piperidin über und bei 210° ein anderes Alkali. — Das Piperidin ist eine farblose, kaustisch schmeckende, ammoniakalisch und zugleich nach Pfeffer riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt, bei 106° siedet und dessen Dampfdichte 2,96 gefunden ist. Es reagirt stark alkalisch und verhält sich gegen Metalllösungen wie Ammoniak, doch scheint es Zinkoxyd und Kupferoxyd nicht zu lösen.

Salpetrige Säure zersetzt das Piperidin unter Bildung einer schweren, aromatisch riechenden Flüssigkeit.

Cyansäure und Chlorcyan bilden dem Harnstoff ähnliche Verbindungen. — Jodmethyl, Jodäthyl und Jodamyl verwandeln es in die Jodüre des Methyl-, Aethyl- und Amylpiperidins. — Schwefelkohlenstoff, Chlorbenzoyl, Chloracetyl u. s. w. bilden amidartige Verbindungen.

Das Piperidin ist eine Nitrilbasis.

Die Piperidinsalze krystallisiren gut.

Salzsaures Piperidin $C_5H_{11}N$, HCl. Lange, farblose Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol und unzersetzt flüchtig. Platinchlorid bildet mit der salzsauren Verbindung orangefarbene Nadeln, $C_5H_{11}N$, HCl, $PtCl_2$, die sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol lösen. — Goldchlorid fällt ein aus kleinen Nadeln bestehendes gelbes Pulver.

Jodwasserstoffsaures Piperidin $C_5H_{11}N$, HJ. Lange Nadeln.

Salpetersaures Piperidin $C_5H_{11}N$, NHO_6. Kleine Nadeln.

Schwefelsaures Piperidin $2C_5H_{11}N$, $S_2H_2O_8$. Krystallisirendes, aber zerfliessliches Salz.

Oxalsaures Piperidin $2C_5H_{11}N$, $C_2H_2O_8$. Feine Nadeln.

Piperylharnstoff $C_6H_{12}N_2O_2\,[CH_2(C_5H_{10})N_2O_2]$. Schwefelsaures Piperidin kocht man mit cyansaurem Kali, verdunstet zur Trockne und zieht den Rückstand mit concentrirtem Alkohol aus; bei freiwilliger Verdunstung krystallisiren aus dem Weingeist lange weisse Nadeln. — Piperidin erhitzt sich mit Cyansäure-Methyläther und Cyansäure-Aethyläther und aus der fest gewordenen Masse zieht kochender Alkohol in langen Nadeln krystallisirende Verbindungen, welche Methyl-Piperylharnstoff, $C_6H_{11}(CH_3)N_2O_2$, und Aethyl-Piperylharnstoff, $C_6H_{11}(C_2H_5)N_2O_2$, sind.

*) C_5H_{10}, Piperyl, aequivalent $2H$.

§. 1501. **Methyl-Piperidin** $C_6H_{13}N\left[N\left\{\begin{matrix}C_5H_{10}\\ CH_3\end{matrix}\right.\right]$. Zu kalt gehaltenem Piperidin fügt man tropfenweise ein gleiches Vol. Jodmethyl und scheidet aus der krystallinischen Masse mit Kali das Methyl-Piperidin, welches der Rectification unterworfen wird.

Farbloses, leicht bewegliches Liquidum, ammoniakalisch und zugleich aromatisch riechend, löslich in Wasser und bei 118° siedend; die Dampfdichte ist 3,544.

Die Salze sind krystallisirbar.

Salzsaures Methyl-Piperidin $C_6H_{13}N, HCl$. Farblose Nadeln. Platinchlorid bildet damit orangefarbene Nadeln oder Tafeln $C_6H_{13}N, HCl, PtCl_2$, die in Wasser und Alkohol löslich sind.

Jodwasserstoffsaures Methyl-Piperidin entsteht bei Einwirkung von Jodmethyl auf Piperidin, ist löslich in Wasser und krystallisirbar.

§. 1502. **Aethyl-Piperidin** $C_7H_{15}N\left[N\left\{\begin{matrix}C_5H_{10}\\ C_2H_5\end{matrix}\right.\right]$. Jodäthyl und Piperidin erhitzen sich beim Vermischen; man kühlt deshalb anfangs ab, erhitzt aber zuletzt im Wasserbade und zerlegt das jodwasserstoffsaure Aethyl-Piperidin mit Kali. — Farbloses, leicht bewegliches Liquidum, dem Piperidin ähnlich, aber aromatischer riechend, leichter als Wasser und darin, so wie in Alkohol und Aether löslich; Kali scheidet es aus der wässrigen Lösung ab; es siedet bei 128° und die Dampfdichte ist 3,986.

Salzsaures Aethyl-Piperidin $C_7H_{15}N, HCl$. Glänzende Nadeln. — Platinchlorid bringt in der concentrirten Lösung einen Niederschlag, $C_7H_{15}N, HCl, PtCl_2$, hervor, der aus heisser mit Alkohol vermischter wässriger Lösung in orangefarbenen Prismen anschiesst.

§. 1503. **Amyl-Piperidin** $C_{10}H_{21}N\left[N\left\{\begin{matrix}C_5H_{10}\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right.\right]$. Jodamyl wird mit Piperidin mehrere Tage im Wasserbade erhitzt und das Product mit Kali destillirt. — Farbloses, öliges Liquidum, ammoniakalisch und nach Fuselöl riechend, weniger löslich in Wasser als Methyl-Piperidin und Aethyl-Piperidin und bei 186° siedend; die Dampfdichte ist 5,477.

Das Platindoppelsalz $C_{10}H_{21}N, HCl, PtCl_2$ wird beim Vermischen von Platinchlorid mit salzsaurem Amyl-Piperidin in Oeltropfen abgeschieden; sie erstarren nach einiger Zeit und krystallisiren aus verdünntem Weingeist in orangefarbenen, grossen Prismen.

Jodwasserstoffsaures Amyl-Piperidin $C_{10}H_{21}N, HJ$ besteht aus grossen, farblosen Blättern.

§. 1504. **Dimethyl-Piperylammoniumjodür**
$C_7H_{16}NJ\,[N(C_5H_{10})(CH_3)_2J]$. Man erhitzt einige Tage Methyl-Piperidin mit Jodmethyl im Wasserbade und krystallisirt das Product aus Alkohol um. — Glänzende Krystalle, die bei der Destillation sich zum Theil verflüchtigen, zum Theil in Jodmethyl und Methyl-Piperidin zersetzen und sich ebenso bei Destillation mit Kali verhalten.

§. 1505. Diaethyl-Piperylammoniumoxydhydrat $C_9 H_{21} N O_2 \left[\begin{matrix} N (C_5 H_{10}) (C_2 H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \Big]$. Die Lösung des Jodürs wird mit Silberoxyd behandelt und die vom Jodsilber getrennte Flüssigkeit im Vacuum verdunstet. — Sehr zerfliessliche, bitter schmeckende Krystalle, die stark alkalisch reagiren und beim Erhitzen ein brennbares Gas und Aethyl-Piperidin geben.

Das Chlorür bildet zerfliessliche Schuppen. — Platinchlorid mit der verdünnten, kochenden Lösung vermischt, bildet ein Doppelsalz, $C_9 H_{20} N Cl, Pt Cl_2$, das beim Erkalten in orangefarbenen Krystallen anschiesst.

Das Jodür entsteht bei mehrtägigem Erhitzen des Aethyl-Piperidins mit Jodäthyl im Wasserbade; es löst sich leicht in Wasser, krystallisirt aber nicht beim Verdunsten der Lösung im Vacuum.

§. 1506. Piperylsulfocarbaminsaures Piperidin $C_{11} H_{22} N_2 S_4 \left[\begin{matrix} N (C_5 H_{10}) (C S_2) \\ C_5 H_{12} N \end{matrix}\right\} S_2 \Big]$. Piperidin und Schwefelkohlenstoff erhitzen sich beim Vermischen und bilden ein festes Product, das in heissem Alkohol gelöst in feinen Nadeln oder grösseren Krystallen anschiesst.

Piperyl-Benzamid $C_{12} H_{15} N O_2 \left[N \left\{\begin{matrix} C_7 H_5 O_2 \\ C_5 H_{10} \end{matrix}\right.\right]$. Chlorbenzoyl und Piperidin werden vermischt, wobei Wärmeentwickelung stattfindet; es entsteht salzsaures Piperidin, welches in Wasser gelöst werden kann und ein schweres, bald erstarrendes Oel; letzteres krystallisirt aus Weingeist in schönen Prismen von obiger Zusammensetzung.

Piperyl-Cuminamid $C_{15} H_{21} N O_2$ krystallisirt in Tafeln.

Harmalaalkaloide.

§. 1507. In dem Samen einer südrussischen Steppenpflanze, Peganum harmala, finden sich zwei Alkaloide:

Harmalin — $C_{13} H_{14} N_2 O_2$,

Harmin — $C_{13} H_{12} N_2 O_2$;

letzteres kann durch Oxydation aus dem ersteren dargestellt werden.

Harmalin $C_{13} H_{14} N_2 O_2$.

§. 1508. Die gepulverten Samen zieht man mit Wasser aus, dem etwas Schwefelsäure oder Essigsäure zugesetzt ist und vermischt die Auszüge mit Kochsalz, welches die salzsauren Verbindungen beider Alkaloide fällt, wäscht diese mit Kochsalzlösung, löst den Niederschlag in Wasser, wobei einige fremdartige Stoffe ungelöst bleiben, entfärbt die Lösung mit Kohle und fällt nun die 50°—60° heisse Lösung mit Ammoniak in der Art, dass man von demselben nur so

lange hinzufügt, als der Niederschlag unter dem Mikroscop in Nadeln erscheint und die Flüssigkeit abgiesst, sobald er kleine Blätter erkennen lässt; der nadelförmige, zuerst erscheinende Niederschlag ist Harmin; der in Blättern krystallisirte, welchen man durch überschüssiges Ammoniak aus der abgegossenen Flüssigkeit fällt, ist Harmalin. — Dieses wird zur Reinigung mit so viel Salzsäure übergossen, dass noch ein Theil ungelöst bleibt, die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser mit Kochsalz oder Salzsäure vermischt, der Niederschlag mit dem Fällungsmittel gewaschen, in warmem Wasser gelöst, mit Thierkohle die Lösung entfärbt und endlich mit überschüssigem Kali reines Harmalin gefällt.

Das Harmalin krystallisirt in rhombischen Octaedern, löst sich wenig in Wasser und Aether, ziemlich in kaltem und leicht in kochendem Weingeist; in der Hitze schmilzt es und verbreitet weisse Dämpfe, im Röhrchen erhitzt liefert es ein weisses Sublimat.

Oxydirende Substanzen führen das Harmalin in einen in Wasser unlöslichen, in Weingeist löslichen rothen Farbestoff über. — Concentrirte Salpetersäure bildet damit Nitroharmin.

Die Salze des Harmalins sind gelb und meistens leicht löslich und krystallisirbar.

Salzsaures Harmalin $C_{13} H_{14} N_2 O_2, H Cl + 4$ aq. Lange, gelbe Nadeln, ziemlich löslich in Wasser und Alkohol; Kochsalz fällt es aus der wässrigen Lösung. — Platinchlorid erzeugt in der Lösung einen gelben Niederschlag $C_{23} H_{14} N_2 O_2, H Cl, Pt Cl_2$.

Bromwasserstoffsaures Harmalin gleicht der salzsauren Verbindung.

Schwefelwasserstoffsaures Harmalin wird in prismatischen Krystallen beim Vermischen von Ammoniumsulfhydrat mit essigsaurem Harmalin erhalten.

Salpetersaures Harmalin. In kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

Schwefelsaures Harmalin. Strahlige Masse.

Phosphorsaures Harmalin krystallisirt in Nadeln.

Chromsaures Harmalin. Neutrales. Essigsaures Harmalin wird in eine Lösung von neutralem chromsaurem Kali getropft, der zuerst sich abscheidende Niederschlag von Harmalin abfiltrirt und das Filtrat mit mehr essigsaurem Harmalin vermischt; nach einiger Zeit entsteht ein hellgelber Niederschlag von chromsaurem Harmalin. Festes chromsaures Kali in eine concentrirte Lösung von essigsaurem Harmalin gelegt, scheidet einen dicken gelben Brei ab, der in Wasser gelöst Nadeln des chromsauren Salzes absetzt. — Saures $C_{13}H_{14}N_2O_2, H O, 2 Cr O_3$. Saures chromsaures Kali scheidet aus Harmalinlösung ölige Tropfen ab, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarren und bis 120° erhitzt sich mit Heftigkeit zersetzen und ein Sublimat von Harmin geben.

Kohlensaures Harmalin. Zweifach kohlensaures Kali bringt in essigsaurem Harmalin einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag hervor.

Ferrocyanwasserstoffsaures Harmalin. Rother, krystallinischer Niederschlag.

Ferricyanwasserstoffsaures Harmalin. Lange, braune Prismen.

Sulfocyansaures Harmalin. In kaltem Wasser schwer lösliche, seidenglänzende Nadeln.

Oxalsaures Harmalin. Das neutrale und saure Salz krystallisiren in Nadeln.

Essigsaures Harmalin. Bei freiwilliger Verdunstung der Lösung entsteht ein Syrup, der nach einiger Zeit krystallinisch wird.

§. 1509. Nitroharmalin $C_{13}H_{13}(NO_4)N_2O_2$. Ein Theil Harmalin wird in zwei Thl. Wasser vertheilt und Essigsäure bis zur Lösung zugefügt; diese Lösung giesst man in einem feinen Strahl in 24 Thl. kochende Salpetersäure von 1,12 spec. Gew., erkältet die Mischung, fällt das Nitroharmalin mit überschüssigem Kali, löst den Niederschlag nach dem Auswaschen in verdünnter Essigsäure, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Kochsalz, welches salzsaures Nitroharmalin abscheidet; dieses wird wieder in Wasser gelöst und mit Kali zersetzt. — Das Nitroharmalin fällt als orangefarbenes, aus mikroscopischen Prismen bestehendes Pulver, setzt sich aus weingeistiger Lösung in grösseren Krystallen ab, ist in kaltem Wasser und Aether wenig, in heissem Wasser und Aether mehr löslich und löst sich auch in den fetten und flüchtigen Oelen und etwas in den Alkalien; bei etwa 120° schmilzt es zu einer braunen, harzigen Masse.

Von Salpetersäure wird es in Nitroharmin verwandelt.

Aus den Ammoniaksalzen treibt es in der Wärme Ammoniak.

Die Nitroharmalinsalze sind gelb gefärbt.

Salzsaures Nitroharmalin $C_{13}H_{13}(NO_4)N_2O_2, HCl$. Kleine Prismen; aus wässriger Lösung werden sie durch Kochsalz oder Salzsäure gefällt. — Platinchlorid fällt aus der Lösung einen hellgelben, krystallinisch werdenden Niederschlag: $C_{13}H_{13}(NO_4)N_2O_2, HCl, PtCl_2$.

Bromwasserstoffsaures und Jodwasserstoffsaures Nitroharmalin gleichen der salzsauren Verbindung.

Salpetersaures Nitroharmalin krystallisirt in gelben, in Wasser wenig löslichen Nadeln. — Salpetersaures Silberoxyd bringt in weingeistiger Nitroharmalinlösung einen gelben, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag hervor. — Mit Ammoniak versetzte Silberlösung fällt aus salpetersaurer Nitroharmalinlösung rothgelbe Flocken, die nicht in Wasser, wenig in Weingeist löslich sind.

Schwefligsaures Nitroharmalin ist ein in kaltem Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag.

Schwefelsaures Nitroharmalin. Neutrales. Ueberschüssiges Nitroharmalin wird mit verdünnter Schwefelsäure digerirt; aus der Lösung scheiden sich bei freiwilligem Verdunsten Krystalle ab. Saures $C_{13}H_{13}(NO_4)N_2O_2, S_2H_2O_8$. Nitroharmalin wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung in Wasser gegossen; in kaltem Wasser schwer lösliches hellgelbes Krystallpulver.

Chromsaures Nitroharmalin. Das saure Salz fällt in öligen Tropfen beim Vermischen einer Nitroharmalinlösung mit saurem chromsaurem Kali.

Ferrocyanwasserstoffsaures Nitroharmalin. Aus Nadeln bestehender gelber Niederschlag.

Ferricyanwasserstoffsaures Nitroharmalin fällt in Oeltropfen, die in ein gelbes, krystallinisches Pulver zerfallen.

Sulfocyansaures Nitroharmalin. Gelbe, mikroscopische Nadeln.

Oxalsaures Nitroharmalin. Leicht lösliche, kleine Krystalle.

Essigsaures Nitroharmalin ist leicht löslich.

§. 1510. Cyanwasserstoff-Harmalin $C_{13}H_{14}N_2O_2, CyH$. Harmalin wird in heisser verdünnter Blausäure gelöst; beim Erkalten scheiden sich Krystalle der Basis ab. — Es fällt auch auf Zusatz von Cyankalium zur Lösung eines Harmalinsalzes. — Amorpher, flockiger Niederschlag, der beim Trocknen an der Luft Blausäure verliert, sich in heissem Alkohol löst und daraus in kleinen Tafeln wieder abscheidet; nach dem Trocknen

verändern sie sich bei 100° nicht, in höherer Temperatur oder beim Kochen mit Wasser oder Weingeist entweicht Blausäure. — Concentrirte Salpetersäure löst sie unter Zersetzung mit Purpurfarbe. Salzsäure und chlorsaures Kali verwandeln sie in ein Harz.

Das Cyanwasserstoff-Harmalin ist eine Basis; die Salze zersetzen sich leicht in Blausäure und Harmalinsalze.

Salzsaures Cyanwasserstoff-Harmalin $C_{13}H_{14}N_2O_2, CyH, HCl$. Man vertheilt das Alkaloid in wenig Wasser und Alkohol und setzt Salzsäure hinzu; es entsteht eine Lösung, aus der sich allmälig ein Krystallpulver absetzt.

Salpetersaures Cyanwasserstoff-Harmalin wird auf gleiche Weise wie die salzsaure Verbindung in Krystallen erhalten.

Schwefelsaures Cyanwasserstoff-Harmalin. Mikroscopische Krystalle.

§. 1511. Cyanwasserstoff-Nitroharmalin $C_{13}H_{13}(NO_4)N_2O_2, CyH$. Wird Nitroharmalin in heisser weingeistiger Blausäure gelöst, so setzen sich beim Erkalten feine Nadeln der Basis ab. — Gelbe Nadeln, die in feuchtem Zustande sich an der Luft zersetzen, nach dem Trocknen an der Luft unveränderlich sind. Mit Wasser gekocht entwickelt diese Basis Blausäure; Alkalien zersetzen sie leicht. — Wird das Cyanwasserstoff-Nitroharmalin in concentrirter Schwefelsäure gelöst und vorsichtig etwas Wasser zugefügt, so bilden sich Nadeln des schwefelsauren Salzes, welche aber beim Waschen mit Wasser Blausäure abgeben.

Harmin $C_{13}H_{12}N_2O_2$.

§. 1512. Die Darstellung aus dem Samen von Peganum harmala ist beim Harmalin angegeben. — Aus dem Harmalin entsteht es beim Erhitzen des sauren chromsauren Salzes über 120°, oder beim Kochen des Harmalins mit einer Mischung von gleichen Theilen Weingeist und Salzsäure, der man etwas Salpetersäure zusetzt, worauf sich beim Erkalten Krystalle von salzsaurem Harmin absetzen. — Prismen, welche in Wasser kaum, in kaltem Alkohol und Aether sehr wenig löslich sind. — In der Wärme treibt es aus den Ammoniaksalzen Ammoniak aus.

Die Salze sind farblos, die concentrirten Lösungen gelblich, die verdünnten bläulich.

Salzsaures Harmin $C_{13}H_{12}N_2O_2, HCl + 4$ aq. Nadeln; aus Alkohol setzen sie sich wasserfrei ab. Platinchlorid bringt in ihrer Lösung einen flockigen, in der Wärme krystallinisch werdenden Niederschlag hervor: $C_{13}H_{12}N_2O_2, HCl, PtCl_2$.

Bromwasserstoffsaures und jodwasserstoffsaures Harmin gleichen der salzsauren Verbindung.

Salpetersaures Harmin. In kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

Schwefelsaures Harmin. Neutrales $2C_{13}H_{12}N_2O_2, S_2H_2O_8 + 4$ aq. Concentrisch vereinigte Nadeln. — Saures $C_{13}H_{12}N_2O_2, S_2H_2O_8$. Dem neutralen Salz gleichende Krystalle.

Chromsaures Harmin. Neutrales chromsaures Kali bringt in der Lösung des salzsauren Harmins einen gelben Niederschlag hervor, der eine Mischung

von Harmin und chromsaurem Harmin zu sein scheint. Saures $C_{13}H_{12}N_2O_2$, HO, $2\,CrO_3$. Niederschlag, den eine lösliche chromsaure Verbindung in einer sauren Harminlösung hervorbringt.

Ferrocyanwasserstoffsaures Harmin. Beim Vermischen kalter Lösungen von Ferrocyankalium und eines Harminsalzes wird es als Krystallpulver gefällt, aus kochenden Lösungen setzt es sich in orangefarbenen Krystallen ab.

Ferricyanwasserstoffsaures Harmin ist ein hellgelber Niederschlag.

Sulfocyansaures Harmin. Nadeln.

Oxalsaures Harmin. Neutrales. Krystallinischer Niederschlag. Saures $C_{13}H_{12}N_2O_2$, $C_2H_2O_8 + 2$ aq. Aus den Mutterlaugen des neutralen Salzes krystallisirt es in Nadeln.

Essigsaures Harmin wird bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in Krystallen erhalten.

§. 1513. Nitroharmin $C_{13}H_{11}(NO_4)N_2O_2$. Man vertheilt 1 Thl. Harmalin in 2 Thl. Wasser und setzt die zur Lösung nöthige Essigsäure hinzu; diese Auflösung wird in einem feinen Strahl in 12 Thl. kochende Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. gegossen, noch einige Zeit gekocht, dann erkalten gelassen und überschüssiges Kali zugefügt; der Niederschlag von Nitroharmin wird in kochendem Wasser vertheilt, Salzsäure bis zur Lösung zugetropft, heiss filtrirt und das erkaltete Filtrat mit concentrirter Salzsäure vermischt; das nach einiger Zeit auskrystallisirte salzsaure Nitroharmin löst man in heissem Wasser, fällt mit Ammoniak daraus Nitroharmin und reinigt dieses durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol.

Feine, gelbe Nadeln, wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser und in heissem Alkohol, kaum in Aether löslich. — Chlor und Brom bilden mit dem Nitroharmin Substitutionsproducte, mit Jod bildet es eine Verbindung. Es treibt nur langsam beim Kochen aus einer Salmiaklösung Ammoniak aus.

Salzsaures Nitroharmin $C_{13}H_{11}(NO_4)N_2O_2$, $HCl + 4$ aq. Feine Nadeln, wenig löslich in concentrirter Salzsäure. Platinchlorid mit der heissen Lösung vermischt bildet eine in Nadeln krystallisirende Verbindung.

Bromwasserstoffsaures und jodwasserstoffsaures Nitroharmin werden in gelben, seidenglänzenden Nadeln erhalten, wenn man Bromkalium oder Jodkalium mit essigsaurem Nitroharmin vermischt.

Salpetersaures Nitroharmin. Salpetersäure fällt aus den Lösungen der Nitroharminsalze gelbe, schwer lösliche Nadeln. Mit Ammoniak versetztes salpetersaures Silberoxyd bildet beim Vermischen mit der Lösung eine gelbe Gallerte.

Schwefelsaures Nitroharmin. Neutrales. Feine, gelbe Nadeln. Saures. Es gleicht dem neutralen Salze.

Chromsaures Nitroharmin. Neutrales und saures chromsaures Kali bringen in den Lösungen der Nitroharminsalze krystallinische Niederschläge hervor.

Cyanwasserstoff-Nitroharmin-Cyanquecksilber. Gelbe Krystalle, die Cyanquecksilber aus einer Lösung des essigsauren Nitroharmins abscheidet. Ammoniak fällt aus den heissen Mutterlaugen Flocken, die sich in feine gelbe Nadeln verwandeln.

Ferrocyanwasserstoffsaures Nitroharmin. Ferrocyankalium wird zur kochenden Lösung eines Nitroharminsalzes getropft; braune, mikroscopische Prismen.

Ferricyanwasserstoffsaures Nitroharmin. Gelbe Körner.

Sulfocyansaures Nitroharmin. Farblose Nadeln.

Essigsaures Nitroharmin. Gelbe, durchsichtige Krystalle, die sich aus einer heissen Lösung des Nitroharmins in Alkohol und Essigsäure absetzen.

Jod-Nitroharmin $C_{13} H_{11} (NO_4) N_2 O_2, 2 J$. — Kochende Lösungen von Nitroharmin und Jod in Alkohol werden vermischt. — Gelbbraune, mikroscopische Nadeln, in Wasser, Weingeist und Aether in der Kälte kaum, in der Wärme wenig löslich; bei 100° werden sie noch nicht zersetzt. — Beim Kochen mit Alkohol zersetzen sie sich in Jod und Nitroharmin; schneller wirkt heisse verdünnte Schwefelsäure auf diese Weise. Mit Salzsäure und Essigsäure scheint es Salze zu bilden, die aber leicht unter Abscheidung von Jod sich zersetzen. Weingeistige Blausäure löst es leicht und aus der Lösung scheiden sich Krystalle ab.

§. 1514. Chlornitroharmin $C_{13} H_{10} Cl (NO_4) N_2 O_2 + 4$ aq. Ein Nitroharminsalz wird mit Chlor oder Chlorwasser behandelt und die Basis aus heisser Lösung mit Ammoniak gefällt. — Das Chlornitroharmin besteht aus hellgelben, undeutlichen, mikroscopischen Krystallen, die in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser und in Aether wenig, in Alkohol leichter löslich sind. Bei 100° entweicht das Krystallwasser und findet theilweise Zersetzung statt. — Aus Salmiaklösung treibt es beim Kochen nur Spuren von Ammoniak.

Die Salze sind schwach gelblich gefärbt.

Salzsaures Chlornitroharmin. In Wasser ziemlich leicht lösliches Salz, das aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure und Kochsalz gefällt wird. — Platinchlorid bildet in der alkoholischen Lösung einen aus feinen Prismen bestehenden Niederschlag: $C_{13} H_{10} Cl (NO_4) N_2 O_2, H Cl, Pt Cl_2$.

Salpetersaures Chlornitroharmin. Sternförmig gruppirte Nadeln.

Schwefelsaures Chlornitroharmin. Neutrales. Halbkugelig gruppirte feine Nadeln. Saures. Grössere, nadelförmige Krystalle.

Jod-Chlornitroharmin $C_{13} H_{10} Cl (NO_4) N_2 O_2 + 2 J$. Heisse weingeistige Lösungen von Chlornitroharmin und Jod werden vermischt. Feine, nadelförmige Krystalle.

§. 1515. Bromnitroharmin $C_{13} H_{10} Br (NO_4) N_2 O_2$. Verdünntes Bromwasser wird in eine Nitroharminlösung getropft und in der Siedhitze mit Ammoniak das Bromnitroharmin gefällt. — Es gleicht in seinen äussern Eigenschaften der Chlorverbindung. Mit Jod bildet es Jod-Bromnitroharmin.

Eine dieser Jodverbindung entsprechende Bromverbindung $C_{13} H_{10} Br (NO_4) N_2 O_2, 2 Br$ wird bei Behandlung des mit Eis gekühlten Bromnitroharmins mit Bromwasser erhalten. — Sie bildet gelbe, krystallinische Flocken, die beim Kochen mit Säuren Brom entwickeln und ein Bromnitroharminsalz hinterlassen.

Veratrin $C_{32}H_{52}N_2O_{16}$.

§. 1516. Es findet sich im Sabadillsamen (Veratrum sabadilla) und in der weissen Nieswurzel (Veratrum album). Gepulverter Sabadillsamen wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, der Auszug zur Syrupsconsistenz verdunstet und so lange mit Salzsäure vermischt, als sich noch ein Niederschlag bildet; das Filtrat fällt man mit Kalk, behandelt den Niederschlag mit kochendem Weingeist, verdunstet die weingeistige Lösung, löst den Rückstand in verdünnter Essigsäure, fällt mit Ammoniak daraus Veratrin, welches wieder in Aether gelöst wird. Aus der ätherischen Lösung scheidet es sich noch nicht rein ab, man erhält es aber in Krystallen, wenn die Lösung in verdünntem Weingeist im Wasserbade verdunstet wird, wobei sich ein krystallinisches Pulver und ein Harz absetzen; letzteres entfernt man durch Waschen mit kaltem Weingeist, löst das Krystallpulver in möglichst wenig starkem Weingeist und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung.

Grosse, durchsichtige Prismen, die an der Luft verwittern und weiss werden, sich leicht in Weingeist und Aether, aber nicht in kochendem Wasser lösen; im letzteren schmelzen sie auch nicht, werden aber trübe und verlieren ihre Form. Das Veratrin schmilzt in der Hitze. — Es wirkt sehr giftig und geringe Mengen in die Nase gebracht erregen heftiges Niesen.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen färbt es diese erst gelb, dann carminroth.

Mit concentrirter Salpetersäure entsteht eine dunkel violette Lösung, auf deren Oberfläche sich kleine Oeltropfen bilden.

Das Veratrin reagirt alkalisch.

Salzsaures Veratrin soll in Nadeln krystallisiren. Platinchlorid bringt in der Lösung einen gelben, krystallinischen Niederschlag hervor. — Goldchlorid erzeugt ebenfalls einen Niederschlag, der aus der Lösung in heissem Weingeist in gelben, seidenglänzenden, feinen Krystallen anschiesst; die Zusammensetzung ist: $C_{32}H_{52}N_2O_{16}$, HCl, $AuCl_3$.

Schwefelsaures Veratrin $2C_{32}H_{52}N_2O_{16}$, $S_2H_2O_8$. Beim Abdampfen der Lösung bleibt es als farblose, gummiartige, leicht zerreibliche Masse zurück.

Jervin $C_{30}H_{46}N_2O_6 + 4$ aq.

§. 1517. Zugleich mit dem Veratrin kommt es in der weissen Nieswurzel vor. — Der weingeistige Extract der Wurzel wird mit Salzsäure behandelt, der salzsaure Auszug mit kohlensaurem Natron versetzt und der Niederschlag in Weingeist gelöst; man entfärbt diese Lösung mit Kohle, entfernt den Weingeist durch Destillation und presst den sich abscheidenden Krystallbrei von Jervin ab; aus der abgepressten Flüssigkeit wird noch mehr gewonnen, wenn man sie zur Trockne bringt und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, welche das Veratrin löst und mit dem Jervin eine schwer lösliche Verbindung bildet. — Es ist farblos, krystallinisch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich über 200°. — Beim Schmelzen mit Kali entwickelt es Ammoniak.

Salzsaures, salpetersaures und schwefelsaures Jervin sind

wenig löslich in Wasser. Platinchlorid fällt aus der weingeistigen Lösung des salzsauren Jervins hellgelbe Flocken.

Essigsaures Jervin ist leicht löslich.

Berberin $C_{21} H_{19} N O_{10}$.

§. 1518. In der Columbowurzel (Cocculus palmatus), der Berberiswurzel (Berberis vulgaris), in dem Columboholze (Menispermum fenestratum) und in einer gelben Rinde, welche in Westafrica zum Gelbfärben benutzt wird, ist diese Basis enthalten. — Die Berberiswurzel wird mit heissem Wasser ausgezogen, der Auszug verdunstet und mit Alkohol behandelt; aus der filtrirten weingeistigen Lösung entfernt man durch Destillation den Weingeist grösstentheils, lässt sie dann an einem kühlen Orte stehen und reinigt das angeschossene Berberin durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol.

Gelbe, concentrisch vereinigte kleine Nadeln, die sich wenig in kaltem Wasser und Weingeist, leicht in kochendem Wasser und Weingeist, nicht in Aether lösen; bei 100° verliert es Krystallwasser, schmilzt in höherer Temperatur und zersetzt sich bei 200° unter Entwickelung gelber Dämpfe, die sich zu einem festen Körper condensiren.

Kochende Kalilauge verwandelt das Berberin in eine harzige Masse; Ammoniak färbt es gelbbraun, löst es aber nicht reichlicher als Wasser; bei Destillation mit Kalkmilch oder Bleioxydhydrat soll es Chinolin entwickeln.

Mit den meisten Mineralsäuren bildet es schwer lösliche Salze.

Salzsaures Berberin $C_{21} H_{19} N O_{10}$, $H Cl + 4$ aq. Leicht lösliche, gelbe, feine Nadeln; Schwefelammonium bringt in der Lösung einen rothbraunen, stinkenden Niederschlag hervor. — Platinchlorid fällt eine gelbe, in Wasser fast unlösliche Verbindung: $C_{21} H_{19} N O_{10}$, $H Cl$, $Pt Cl_2$.

Salpetersaures Berberin. Gelbe, in kaltem Wasser wenig lösliche Krystalle.

Chlorsaures Berberin. Chlorsaures Kali bringt in der Lösung des salzsauren Berberins einen gelben, in Salzlösungen schwer, in Wasser leicht löslichen Niederschlag hervor, der aus weingeistiger Lösung krystallisirt.

Schwefelsaures Berberin. Auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure zur Lösung des salzsauren Berberins scheiden sich nach einiger Zeit kleine gelbe Krystalle ab.

Chromsaures Berberin. Gelber, voluminöser Niederschlag, den saures chromsaures Kali in einer Lösung des salzsauren Berberins hervorbringt.

§. 1519. Oxyacanthin. Es ist zugleich mit dem Berberin in der Berberiswurzel enthalten und man erhält es aus den Mutterlaugen, aus welchen das Berberin angeschossen ist, durch Verdünnen mit Wasser, Fällen mit kohlensaurem Natron, Lösen des ausgewaschenen Niederschlags in verdünnter Schwefelsäure, Entfärben der Lösung mit Thierkohle und nochmaliges Fällen mit kohlensaurem Natron als weisses, in der Regel etwas gelbliches Pulver; bei freiwilligem Verdunsten seiner Lösung in verdünntem Weingeist krystallisirt es. In kaltem Wasser ist es nicht, in heissem wenig, in Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen leichter löslich; an der Luft bräunt es sich, beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich. — Salpetersäure verharzt es erst beim Kochen und führt es dann in Oxalsäure und andere Producte über.

Das Oxyacanthin reagirt alkalisch.

Das salzsaure, salpetersaure und schwefelsaure Salz krystallisiren.

Bebeerin $C_{19}H_{21}NO_6$.

§. 1520. Es ist in der Rinde von Nectandra Rodiei, eines in Demarara wachsenden Baumes, enthalten und wird statt des Chinins gegen das Fieber angewandt. — Die Rinde wird mit Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, ausgezogen, der eingedampfte Auszug mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag nach dem Trocknen in verdünnten Säuren gelöst, die Lösung mit Kohle entfärbt und mit Ammoniak aus derselben ein Gemenge von Bebeerin und einem andern Alkaloid, Segeerin, gefällt; Aether zieht aus dem Niederschlage das Bebeerin, lässt dagegen das Segeerin ungelöst. — Um das Bebeerin vollständig zu reinigen, muss es in Essigsäure gelöst, die Lösung mit Bleizucker gefällt und aus dem Filtrat mit Kali das Bebeerin wieder abgeschieden werden; dieses löst man nochmals in Aether, lässt den Aether abdunsten, löst den zurückbleibenden gelben Syrup in wenig starkem Alkohol und tropft die weingeistige Lösung unter fortwährendem Umrühren in Wasser, wodurch das Bebeerin gefällt wird. — Farbloses, amorphes Pulver, leicht in Alkohol und Aether, kaum in Wasser löslich; die Lösung schmeckt bitter und reagirt alkalisch. Das Bebeerin schmilzt bei 198° und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in der Wärme in eine gelbe, pulverige Masse. Mit Kali erhitzt entwickelt sich kein Chinolin.

Von Salzsäure und Essigsäure wird es leicht gelöst, durch verdünnte Salpetersäure aus diesen Lösungen wieder gefällt.

Salzsaures Bebeerin ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt nicht. — Platinchlorid erzeugt in der Lösung einen blassgelben, amorphen Niederschlag: $C_{19}H_{21}NO_6$, HCl, $PtCl_2$. — Goldchlorid und Sublimat fällen Doppelsalze aus der Lösung.

Sulfocyansaures Bebeerin ist ein weisser, pikrinsaures Bebeerin ein gelber Niederschlag.

Segeerin. Aus Weingeist, worin es leicht löslich ist, setzt es sich bei der Verdunstung als braunes Harz ab.

Atropin, Daturin $C_{17}H_{23}NO_6$.

§. 1521. Man hat es in der Belladonna (Atropa Belladonna) und in den Samen von Datura Stramonium gefunden. — Zu Anfang der Blüthezeit wird die frische Belladonna ausgepresst, das Albumin im ausgepressten Safte durch Erwärmen auf 80°—90° coagulirt und das Filtrat auf 1 Liter mit 4 Grm. Kali und 30 Grm. Chloroform geschüttelt; das abgehobene Chloroform hält das Atropin in Lösung, welches man durch Abdestilliren des Chloroforms, Lösen des Rückstandes in verdünnter Schwefelsäure, Fällen aus der Lösung mit kohlensaurem Kali und Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhält.

Farblose, seidenglänzende Nadeln, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, bei 90° schmelzend und bei 140° unter theilweiser Zersetzung sich verflüchtigend. Das Atropin wirkt giftig und erweitert die Pupille.

Heisse Salpetersäure zersetzt das Atropin.

Chlor wirkt nicht heftig ein; es entsteht eine gelbe, viel salzsaures Atropin enthaltende Flüssigkeit.

Jodtinctur färbt es braun.

Die Atropinsalze sind schwierig krystallisirt zu erhalten; die kaustischen und kohlensauren Alkalien fällen nur aus den sehr concentrirten Lösungen das Atropin und lösen es im Ueberschuss zugesetzt wieder auf.

Salzsaures Atropin soll nicht krystallisiren. Platinchlorid bringt in der Lösung einen schnell zusammenballenden Niederschlag hervor. Die concentrirte Lösung des salzsauren Atropins in verdünnte Goldchloridlösung unter fortwährendem Umrühren getropft, fällt ein gelbes, allmälig krystallinisch werdendes Pulver $C_{17} H_{23} N O_6$, $H Cl$, $Au Cl_3$.

Schwefelsaures Atropin soll in farblosen Nadeln krystallisiren.

Salpetersaures Atropin bildet einen zerfliesslichen Syrup.

Essigsaures Atropin. Leicht lösliche, sternförmig vereinigte Prismen.

Pikrinsaures Atropin ist ein gelber Niederschlag.

Hyoscyamin.

§. 1522. Es kommt im Bilsenkraut (Hyoscyamus niger) und in andern Hyoscyamusarten vor. Der gepulverte Samen wird in der Wärme mit Alkohol, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, behandelt, der Auszug mit Kalk vermischt und die alkalisch reagirende Flüssigkeit nach der Filtration mit Schwefelsäure schwach übersättigt; man destillirt den Weingeist ab, sättigt den wässrigen Rückstand mit kohlensaurem Kali, filtrirt bei eintretender Trübung, fügt dann kohlensaures Kali in grossem Ueberschuss hinzu und schüttelt mit Aether; von der abgegossenen ätherischen Lösung wird der Aether abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Alkohol und Aether vermischt und mit Thierkohle entfärbt; die entfärbte Lösung endlich wird verdunstet und der Rückstand im Vacuum getrocknet. — Seidenglänzende, sternförmig vereinigte Nadeln, im trocknen Zustande geruchlos, im feuchten unangenehm nach Taback riechend; in Wasser ist das Hyoscyamin ziemlich, in Alkohol und Aether leicht löslich, in gelinder Wärme schmilzt es und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung; auch beim Kochen mit Wasser verflüchtigt es sich. — Es wirkt giftig und erweitert die Pupille.

Concentrirte Schwefelsäure bräunt das Hyoscyamin, concentrirte Salpetersäure bildet damit eine farblose Lösung; Jod bringt in der wässrigen Lösung einen kermesfarbenen Niederschlag hervor. Von den Alkalien wird es in der Wärme verharzt.

Das Hyoscyamin reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren krystallisirende Salze. Platinchlorid fällt die Salzlösungen nicht, Goldchlorid scheidet Flocken ab.

Aconitin $C_{30} H_{47} N O_{14}$.

§. 1523. Es ist in Aconitum napellus gefunden. Man behandelt die getrockneten Blätter mit Alkohol, vermischt den Auszug mit Kalk, filtrirt, fällt durch Zusatz von Schwefelsäure aus dem Filtrat Gyps und verdunstet die Lösung;

der Rückstand wird in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Kali das Aconitin gefällt, das durch Entfärbung der weingeistigen Lösung mit Kohle, Verdunsten derselben, Auflösen des Rückstandes in Schwefelsäure, Zersetzen des schwefelsauren Salzes mit Kalk und Behandeln des Niederschlags mit Aether, welcher das Aconitin löst, rein erhalten wird.

Aus verdünntem Weingeist setzt sich das Aconitin in weissen Körnern oder als durchscheinende Masse ab; es ist wenig in kaltem Wasser, in 50 Thl. kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 80°, bräunt sich bei 120° und zersetzt sich vollständig in höherer Temperatur. Es wirkt sehr giftig und erweitert die Pupille.

Concentrirte Schwefelsäure färbt es anfangs gelb, später violett. — Salpetersäure bildet damit eine farblose Lösung. — Jodtinctur fällt es kermesfarben.

Das Aconitin reagirt stark alkalisch; die Salze sind leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisiren schwierig.

Salzsaures Aconitin, $C_{30} H_{47} N O_{14}, 2 H Cl$, bildet sich, wenn trocknes Salzsäuregas über das Alkaloid geleitet wird. — Die Lösung wird von Platinchlorid nicht gefällt, giebt mit Sublimat einen weissen und mit Goldchlorid einen gelblichen Niederschlag: $C_{30} H_{47} N O_{14}, H Cl, Au Cl_3 + 2$ aq.

Sulfocyansaures Aconitin ist ein weisser, pikrinsaures Aconitin ein gelber Niederschlag.

Chelidonin $C_{20} H_{19} N_3 O_6 + 2$ aq. (?)

§. 1524. Es kommt zugleich mit dem Chelerythrin in Chelidonium majus, namentlich in der Wurzel vor. — Die Wurzel wird mit sehr verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, der Auszug mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag wieder in Weingeist, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, gelöst, der Weingeist abdestillirt und nochmals mit Ammoniak aus dem Rückstande das Chelidonin zugleich mit dem Chelerythrin gefällt. Diesem Niederschlage entzieht Aether vorzüglich die letzte Basis, während das zurückbleibende Chelidonin in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und durch Vermischen der Lösung mit concentrirter Salzsäure als salzsaures Salz wieder abgeschieden wird; die salzsaure Verbindung zersetzt man mit Ammoniak und reinigt das Chelidonin durch Umkrystallisiren aus Weingeist oder Essigsäure. — Farblose, kleine Tafeln, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, bei 130° schmelzend und sich in höherer Temperatur zersetzend. — Es ist nicht giftig. Die Salze röthen Lackmus und aus ihren Lösungen fällt Ammoniak das Chelidonin als körnigen, nach einiger Zeit krystallinisch werdenden Niederschlag.

Salzsaures Chelidonin. In 325 Theilen kaltem Wasser lösliche Krystalle. — Platinchlorid fällt einen flockigen, später körnig werdenden Niederschlag: $C_{20} H_{19} N_3 O_6, H Cl, Pt Cl_2$.

Salpetersaures Chelidonin ist krystallisirbar und schwer löslich.

Schwefelsaures Chelidonin krystallisirt leicht aus absolutem Weingeist und schmilzt zwischen 50° und 60°.

Phosphorsaures Chelidonin ist leicht löslich und krystallisirbar.

Essigsaures Chelidonin. Gummige Masse. Beim Verdunsten der Lösung des Chelidonins in Essigsäure krystallisirt die Basis zum Theil unverbunden heraus.

Chelerythrin, Sanguinarin $\text{Є}_{18}H_{17}NO_8$.

§. 1525. Ausser in Chelidonium majus findet sich dieses Alkaloid in der Wurzel von Sanguinaria Canadensis und von Glaucium luteum. Darstellung aus der Wurzel von Chelidonium majus, siehe vorigen §. Der Rückstand, welcher beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt, wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, die salzsaure Lösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand nach dem Waschen mit Aether in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst, welches noch salzsaures Chelidonin zurücklässt; man verdunstet wieder zur Trockne, löst wieder in kaltem Wasser und wiederholt diese Operation so lange ein Rückstand von salzsaurem Chelidonin bleibt; das salzsaure Chelerythrin wird mit Ammoniak zersetzt und der Niederschlag nach dem Trocknen in Aether gelöst, welcher beim Verdunsten das Chelerythrin hinterlässt. — Durch den ätherischen Auszug der Wurzel von Sanguinaria Canadensis leitet man Salzsäuregas, löst das gefällte salzsaure Chelerythrin in Wasser, zersetzt die Lösung mit Ammoniak und löst den Niederschlag nach dem Trocknen in Aether; nach Entfärbung der ätherischen Lösung mit Kohle wird durch Salzsäuregas wieder die salzsaure Verdunstung gefällt und aus der wässrigen Lösung derselben mit Ammoniak das Chelerythrin abgeschieden. — Aus absolutem Alkohol setzt es sich in kleinen krystallinischen Warzen ab, aus der Lösung reiner Salze wird es durch Alkalien als käsiger Niederschlag gefällt; es ist in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löslich und erweicht bei 65° wie ein Harz. — Das Pulver erregt heftiges Niesen. Säuren färben das Chelerythrin roth und bilden damit ebenso gefärbte Salze, die sich in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösen.

Salzsaures Chelerythrin. Rothe Krystalle, die aus der wässrigen Lösung durch concentrirte Salzsäure gefällt werden. — Platinchlorid fällt die Lösung orangefarben.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt schwierig, das phosphorsaure leichter.

Pelosin $\text{Є}_{18}H_{21}NO_6$.

§. 1526. Es findet sich in der Wurzel Pareira brava, die von Cissampelos pareira, auf den Antillen wachsend, stammen soll. — Man zieht die Wurzel mit verdünnter Schwefelsäure aus und fällt mit nicht im Ueberschuss zugesetztem kohlensaurem Natron aus der Lösung das Pelosin, welches durch Lösen in Aether gereinigt wird. — Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt es als durchscheinender Firniss zurück, beim Verdunsten desselben nach dem Vermischen mit Wasser fällt es als weisses, amorphes, wasserhaltiges Pulver, das bei 100° das Wasser verliert, sich in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löst und bittersüss schmeckt. An der Luft zersetzt sich das Pelosin, vorzüglich in der Wärme und im feuchten Zustande. — Von Salpetersäure wird es verharzt.

Das Pelosin reagirt alkalisch und bildet leicht lösliche, schwierig krystallisirbare Salze.

Salzsaures Pelosin $\text{Є}_{18}H_{21}NO_6, H\text{Єl}$. Weisse, amorphe Flocken, welche Salzsäuregas aus der ätherischen Lösung des Pelosins fällt; sie sind

sehr hygroscopisch und leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Platinchlorid bringt in der Lösung einen gelben, amorphen Niederschlag hervor: $C_{18}H_{21}NO_6, HCl, PtCl_2$. — Saures chromsaures Kali fällt eine gelbe Verbindung in Flocken, die etwas über 100° sich mit Heftigkeit zersetzen und Chinolin und Phenylalkohol liefern soll. —

Das feuchte Pelosin entwickelt an der Luft Ammoniak, färbt sich gelb und wird unlöslich in Aether; absoluter Alkohol zieht in Siedhitze eine basische Substanz, Pellutein genannt, aus, welche sich beim Erkalten in bräunlich gelben Flocken abscheidet.

Spartein $C_8H_{13}N$.

§. 1527. Es kommt in Spartium Scoparium vor. — Der heisse wässrige Auszug dieser Pflanze erstarrt beim Erkalten zu einer grünbraunen Gallerte, welche wieder in etwas heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst wird; hieraus scheiden sich beim Erkalten nur Chlorophyll und Farbstoffe ab, während salzsaures Spartein in Lösung bleibt; diese wird concentrirt, mit Natronlauge destillirt, das mit den Wasserdämpfen übergehende Spartein aus dem Destillat mit Kochsalz abgeschieden und durch Rectification gereinigt. — Farbloses, dickflüssiges Oel, schwerer als Wasser, schwach nach Anilin riechend und bitter schmeckend; es löst sich wenig in Wasser und siedet bei 287°. — An der Luft bräunt sich das Spartein allmälig. Es wirkt giftig und narcotisch.

Von kochender concentrirter Salpetersäure wird das Spartein zersetzt; das Product liefert mit Kali destillirt ein flüchtiges Alkali, mit Chlorkalk Chlorpikrin. — Kochende Salzsäure wirkt gleichfalls zersetzend.

Brom verwandelt es unter Erhitzung in ein Harz. Das Spartein reagirt stark alkalisch.

Salzsaures Spartein scheint nicht zu krystallisiren. Platinchlorid bringt in der Lösung einen gelben Niederschlag hervor, der sich beim Kochen mit Wasser und Alkohol zersetzt und aus heisser Salzsäure krystallisirt; die Zusammensetzung ist: $C_8H_{13}N, HCl, PtCl_2 + 2$ aq. Goldchlorid fällt eine krystallinische, aus heisser Salzsäure krystallisirende Verbindung.

Sublimat erzeugt einen krystallinischen, aus heisser Salzsäure krystallisirenden Niederschlag.

Salpetersaures Spartein scheint nicht zu krystallisiren.

Pikrinsaures Spartein $C_8H_{15}N, C_6H_3(NO_4)_3O_2$. Lange, gelbe, glänzende Nadeln, in Wasser und Alkohol in der Kälte wenig, in der Siedhitze leicht löslich.

Solanin.

§. 1528. Es kommt in verschiedenen Solaneen vor: In den Beeren von Solanum nigrum und S. tuberosum, in den Kartoffelkeimen, in der Solanum dulcamara u. s. w. — Die im Keller gebildeten Kartoffelkeime werden zerschnitten, mit verdünnter Salzsäure einige Tage macerirt und der Auszug mit Kalkhydrat gefällt; den Niederschlag sammelt man, wäscht ihn und kocht ihn nach dem Trocknen mit Weingeist aus; ein Theil des Solanins krystallisirt beim Erkalten des weingeistigen Filtrats heraus, der Rest scheidet

sich beim Verdunsten der Mutterlaugen als Gallerte ab, die hornartig austrocknet; man kann diese amorphe Masse in Salzsäure lösen, wieder mit Kalk fällen und den Niederschlag in heissem Weingeist lösen, welcher beim Erkalten krystallisirtes Solanin absetzt. — Aus heissem Weingeist krystallisirt es in mikroscopischen Prismen, aus seinen Salzen wird es durch Alkalien in gelatinösen Flocken gefällt, die unter dem Mikroscop aus feinen Nadeln bestehend erscheinen; im trocknen Zustande ist es geruchlos, im feuchten riecht es wie Wasser, in welchem Kartoffeln gekocht sind, schmeckt bitter und wirkt giftig. Das Solanin löst sich kaum in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, mehr in kochendem Alkohol, schmilzt in der Hitze und giebt bei trockner Destillation eine saure Flüssigkeit und empyreumatische Oele.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Solanin erst orangefarben, zuletzt braun; von concentrirter Salpetersäure und Salzsäure wird es gelb gefärbt.

Die weingeistige Lösung giebt mit Jod eine braune, amorphe Verbindung.

Das Solanin reagirt alkalisch. Die Salze krystallisiren schwierig.

Salzsaures Solanin ist gummig und die Lösung wird nicht von Platinchlorid gefällt; es reducirt aus Gold- und Silbersalzen die Metalle.

Das salpetersaure Salz ist gummig, das schwefelsaure ist eine körnig krystallinische Masse, das oxalsaure besteht aus schwer löslichen Blättchen, welche sich auf Zusatz von Oxalsäure zur Lösung eines Solaninsalzes abscheiden.

Menispermin.

§. 1529. Zugleich mit dem Paramenispermin und Picrotoxin kommt es in den Kokkelskörnern (von Menispermum Cocculus) vor. — Der weingeistige Extract wird mit Wasser ausgekocht und heiss filtrirt; beim Erkalten scheiden sich Krystalle des Picrotoxins aus dem Filtrat ab, während dem in heissem Wasser unlöslichen Rückstande verdünnte Säuren das Menispermin entziehn, das wieder mit einem Alkali gefällt, mit Weingeist gewaschen und in Aether gelöst wird, woraus es sich in Krystallen abscheidet. Der in Aether unlösliche Theil wird in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung in gelinder Wärme verdunstet; es krystallisirt dann aus derselben das Paramenispermin. — Das Menispermin besteht aus weissen Prismen, die bei 120° schmelzen, sich in höherer Temperatur zersetzen, in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löslich sind. Es scheint nicht giftig zu sein.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in ein Harz und Oxalsäure.

Schwefelsaures Menispermin krystallisirt in Nadeln, die bei 165° schmelzen.

§. 1530. Paramenispermin. Darstellung siehe vorigen §. Bei 250° schmelzende und in weissen Dämpfen sich verflüchtigende Krystalle, die nicht in Wasser, wenig in Aether, leicht in kochendem Alkohol löslich sind; sie lösen sich in verdünnten Säuren, ohne damit Salze zu bilden.

§. 1531. Picrotoxin $Є_5 H_6 O_4$ (?). Es scheint der wirksame Bestandtheil der Kokkelskörner zu sein, ist aber kein Alkaloid. Darstel-

lung siehe §. 1529. — Kleine weisse Prismen, oder sternförmig vereinigte Nadeln, ohne Geruch, aber sehr bitter schmeckend und giftig wirkend; sie lösen sich in 150 Theilen kaltem und 25 Theilen kochendem Wasser, in 3 Theilen kochendem Alkohol und auch in Aether; die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Das Picrotoxin löst sich leichter in Säuren und Alkalien als in Wasser.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe; Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure. — Alkalien zersetzen es in der Wärme. — Mit den alkalischen Erden und mit Bleioxyd geht es Verbindungen ein.

Colchicin.

§. 1532. Man hat es in Colchicum autumnale gefunden. Die gepulverten Samen werden in der Wärme mit Alkohol, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, behandelt; den Auszug versetzt man mit Kalk und neutralisirt das Filtrat mit Schwefelsäure, entfernt den Alkohol durch Destillation und fällt aus der zurückbleibenden wässrigen Flüssigkeit das Colchicin mit überschüssigem kohlensaurem Kali; der Niederschlag wird nach dem Trocknen in absolutem Weingeist gelöst, die Lösung mit Kohle entfärbt und in gelinder Wärme zur Krystallisation verdunstet. — Farblose Prismen oder Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind und in gelinder Wärme schmelzen; sie schmecken bitter und wirken giftig.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Colchicin gelbbraun; concentrirte Salpetersäure färbt es blau, diese Farbe geht aber allmälig in grün oder gelb über.

Das Colchicin reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren krystallisirbare, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salze, deren concentrirte Lösungen von den Alkalien, von Platinchlorid und Jodtinctur gefällt werden.

Corydalin.

§. 1533. Es findet sich in den Wurzeln von Corydalis bulbosa, C. sabacea und Aristolochia serpentaria.

Die gepulverte Corydalis-Wurzel wird mehrere Tage mit Wasser macerirt, der sauer reagirende Auszug mit einem Alkali neutralisirt und der gebildete Niederschlag auf einem Filter gesammelt. Aus der mit Wasser erschöpften Wurzel zieht verdünnte Schwefelsäure noch mehr Corydalin, welches gleichfalls mit einem Alkali gefällt wird. Den Niederschlag kocht man mit Weingeist aus, bringt den weingeistigen Auszug znr Trockne, zieht mit verdünnter Schwefelsäure das Corydalin aus und fällt aus der Lösung durch vorsichtigen Zusatz eines Alkalis erst ein Harz, darauf fast reines Corydalin. Die Aristolochiawurzel wird mit Wasser und etwas Salzsäure digerirt, der Auszug mit Kohle entfärbt und mit kohlensaurem Natron das Corydalin gefällt, welches aus Weingeist umkrystallisirt wird.

Leichtes, graues Pulver, das aus der heiss gesättigten Lösung in absolutem Alkohol sich in Prismen, beim Verdunsten der Lösung in Blättchen absetzt; in Aether ist es leicht, in Wasser nicht löslich, es schmilzt unter 100^{0} und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Im Sonnenlichte färbt sich das Corydalin gelbgrün; Salpetersäure bildet damit in der Wärme eine blutrothe Lösung.

Salzsaures Corydalin krystallisirt und giebt mit Sublimat einen Niederschlag. Das schwefelsaure und essigsaure Salz krystallisiren ebenfalls.

Curarin.

§. 1534. Es ist in dem Curaragift enthalten, welches die Wilden des tropischen Amerikas zum Vergiften ihrer Pfeile benutzen. — Das Curara, eine feste, schwarze, harzige Masse, wird gepulvert und mit kochendem Alkohol ausgezogen, der Auszug mit Wasser vermischt und der Weingeist abdestillirt; die zurückbleibende wässrige Lösung giesst man vom ausgeschiedenen Harze ab, entfärbt sie mit Thierkohle, fällt mit Gallapfelauszug gerbsaures Curarin und löst den gelben Niederschlag in heisser verdünnter Oxalsäure; durch Digestion der Lösung mit Magnesia werden diese Säuren gefällt, während das Curarin im Wasser gelöst bleibt und durch Verdunsten der Lösung, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Verdunsten der weingeistigen Lösung in gelinder Wärme gewonnen wird. — Gelbliche, durchscheinende, amorphe Masse, die an der Luft zerfliesst, in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, aber nicht in Aether löslich ist, in der Wärme schmilzt und sich zersetzt. Das Curarin wirkt innerlich genommen nicht giftig, verursacht aber beim Einbringen in eine Wunde schnellen Tod.

Es reagirt alkalisch. Die salzsaure, schwefelsaure und essigsaure Verbindung krystallisiren nicht.

Delphinin.

§. 1535. Es kommt in den Stephanskörnern (Delphinium staphisagria) und Aepfelsäure gebunden vor. — Die zerstossenen Körner zieht man mit kochendem Weingeist aus, verdunstet die weingeistige Lösung, behandelt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und fällt mit Kali oder Ammoniak aus der sauren Flüssigkeit das Delphinin; dieses wird wieder in Weingeist gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und durch Verdunsten daraus unreines Delphinin gewonnen. — Zur Reinigung wird es in sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst, durch Zutropfen verdünnter Salpetersäure ein Harz gefällt und die von demselben nach 24 Stunden abgegossene entfärbte Flüssigkeit mit Kali gefällt; den Niederschlag löst man in absolutem Weingeist, entfernt den Weingeist durch Destillation, wäscht den Rückstand mit Wasser und zieht mit Aether Delphinin aus, welcher einen andern Körper, Staphisain, ungelöst lässt. — Das Delphinin ist ein gelblicher, harziger Körper, der ein weisses Pulver giebt, sich in Aether und Weingeist, aber kaum in Wasser löst, bei 120° schmilzt und sich in höherer Temperatur zersetzt; es schmeckt unerträglich scharf. —

Das Delphinin reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren Salze. — Salzsaures Delphinin ist zerfliesslich; schwefelsaures und essigsaures Delphinin bilden gummige Massen; die salpetersaure Lösung färbt sich beim Verdunsten gelb und das oxalsaure Salz besteht aus weissen Blättchen.

Das **Staphisain** ist ein nicht krystallinischer, gelblicher Körper, der sich in Säuren löst, ohne sie zu neutralisiren.

Agrostemmin.

§. 1536. Es ist in den Samen von Agrostemma Githago enthalten. Man zieht sie mit schwachem Alkohol und etwas Essigsäure aus, concentrirt die Lösung, vermischt den Rückstand mit Magnesia und behandelt den getrockneten Niederschlag mit Weingeist, aus welchem das Agrostemmin krystallisirt. — Gelbliche, leicht schmelzbare Blättchen, wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich. — Von concentrirter Schwefelsäure werden sie erst roth gefärbt, dann geschwärzt und beim Kochen mit Kali entwickeln sie Ammoniak.

Das Agrostemmin reagirt alkalisch und bildet Salze, die zum Theil krystallisiren.

Das **Platin- und Golddoppelsalz** sind krystallinisch. Das **schwefelsaure Salz** krystallisirt gut.

Emetin.

§. 1537. Die Ipecacuanhawurzel (Cephaëlis Ipecacuanha) verdankt ihre brechenerregende Eigenschaft diesem Alkaloid. — Die gepulverte Wurzel wird erst mit Aether, dann mit Weingeist ausgezogen, der weingeistige Auszug mit Wasser vermischt, durch Abdampfen concentrirt, filtrirt und aus dem Filtrat mit Magnesia das Emetin gefällt; man wäscht dieses mit Wasser, löst es in Weingeist und scheidet es daraus durch Verdunsten wieder ab, löst es endlich in einer Säure, entfärbt die Lösung mit Kohle und fällt es mit einem Alkali. — Gelbliches, an der Luft dunkler werdendes Pulver, wenig in kaltem, mehr in kochendem Wasser, kaum in Aether und leicht in Weingeist löslich; es fängt schon bei 50° an zu schmelzen. Es schmeckt schwach bitter und bewirkt innerlich genommen heftiges Erbrechen.

Das Emetin reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren nicht krystallisirende Salze.

Glaucin.

§. 1538. In den Blättern von Glaucium luteum ist das Glaucin, in den Wurzeln das Glaucopicrin enthalten. — Die Blätter werden gequetscht und mit Essigsäure behandelt, der Saft wird durch Aufkochen geklärt, mit salpetersaurem Bleioxyd ausgefällt, das überschüssige Blei aus der Lösung mit Schwefelwasserstoff entfernt und die neutralisirte Flüssigkeit mit Eichenrindeauszug gefällt; den Niederschlag behandelt man noch feucht mit Kalk, zieht ihn mit erwärmtem Alkohol aus, fällt mit Kohlensäure aus der Lösung den Kalk, verdampft den Weingeist und wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser, welcher das Glaucin ungelöst lässt; durch Auflösen in heissem Wasser wird es gereinigt. Bei freiwilligem Verdunsten der wässrigen Lösung setzt es sich in farblosen, aus kleinen Blättern bestehenden Krusten, aus ätherischer Lösung als klebrige Masse ab und Ammoniak fällt es als käsigen, bald klebrig

werdenden Niederschlag aus der Lösung seiner Salze; es ist leicht in Alkohol und Aether, ziemlich in kochendem Wasser löslich und schmilzt in demselben; beim Erhitzen wird es zersetzt. — Von concentrirter Schwefelsäure wird das Glaucin in der Wärme violett gefärbt, Wasser löst es dann mit rother Farbe und Ammoniak fällt aus der Lösung einen blauen Körper.

Von Salpetersäure wird es leicht zersetzt.

Das Glaucin reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren krystallisirende Salze.

Salzsaures Glaucin. Seidenglänzende, leicht lösliche Nadeln.

Schwefelsaures Glaucin. Leicht lösliche Krystalle.

Glaucopicrin.

§. 1539. Die Wurzel von Glaucium luteum wird mit Essigsäure ausgezogen, der Auszug mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag wieder in Essigsäure aufgenommen und mit Eichenrindenauszug gefällt; diesen Niederschlag zersetzt man mit Kalk, zieht mit Alkohol das Glaucopikrin aus, fällt den gelösten Kalk mit Kohlensäure, verdunstet die Lösung im Wasserbade und behandelt den Rückstand mit Aether, welcher das reine Alkaloid nach dem Verdunsten zurücklässt; man kann es aus kochendem Wasser umkrystallisiren. — Körnige Krystalle, die sich in kochendem Wasser und in Alkohol, schwieriger in Aether lösen. — Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in der Wärme in eine klebrige, in Wasser unlösliche Masse.

Mit den Säuren bildet es krystallisirende Salze.

Salzsaures Glaucopicrin. Tafeln oder Prismen.

Thymin. (Leucin?)

§. 1540. Man hat es in der Thymusdrüse des Kalbes gefunden. — Die vom Fette befreite Drüse wird mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug im Wasserbade verdunstet, filtrirt, mit Baryt von Schwefelsäure und Phosphorsäure befreit, das Filtrat im Wasserbade zum Syrup verdunstet und mit Alkohol und Aether vermischt; nach längerem Stehen scheidet sich das Thymin körnig ab, welches man durch Lösen im kochenden Weingeist reinigt, woraus es beim Erkalten als glänzendes, aus mikroscopischen Nadeln bestehendes Pulver niederfällt. — Das Thymin ist ohne Geruch und Geschmack, löst sich leicht in Wasser, weniger in wässrigem Weingeist, nicht in absolutem Alkohol und Aether; beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt es, giebt ein krystallinisches Sublimat und entwickelt alkalische, der Blausäure ähnlich riechende Dämpfe. — Kali und Ammoniak lösen das Thymin leicht. — Es reagirt nicht alkalisch, bildet aber mit den Säuren krystallisirende Salze.

Salzsaures Thymin. In Wasser leicht lösliche Prismen; mit Platinchlorid giebt es eine in Octaedern krystallisirende, in Wasser ziemlich, in Alkohol nicht lösliche Verbindung.

Schwefelsaures Thymin krystallisirt in Tafeln.

Die Thyminlösungen werden nicht von salpetersaurem Silberoxyd, Chlorzink und Sublimat gefällt.

Stickstofffreie Verbindungen.

Aloin $C_{19} H_{18} O_{14}$.

§. 1541. Der purgirend wirkende Stoff der Aloe ist das Aloin. — Barbadosaloe wird mit Sand zerrieben, mit kaltem Wasser ausgezogen und der Auszug im Vacuum zum Syrup verdunstet; an einem kühlen Orte verwandelt sich dieser Syrup in einen Brei kleiner, körniger Krystalle, die man zwischen Papier abpresst und aus Wasser, welches höchstens auf 65⁰ erwärmt wird, umkrystallisirt. — Man hat aus den übrigen Aloearten das Aloin noch nicht rein erhalten können, weil es darin zu sehr mit fremdartigen Bestandtheilen gemengt ist. — Aus warmer, weingeistiger Lösung krystallisirt es in blassgelben, sternförmig vereinigten kleinen Nadeln, schmeckt anfangs süss, später sehr bitter, löst sich in Wasser und Alkohol kaum in der Kälte, leichter in der Wärme; bei 100⁰ verwandelt es sich allmälig in ein braunes Harz, bei 150⁰ schmilzt es und liefert bei trockner Destillation ein flüchtiges Oel und Harz. — In den kaustischen und kohlensauren Alkalien löst sich das Aloin mit gelber Farbe; die Lösung bräunt sich an der Luft und verharzt, beim Kochen mit Säuren tritt ebenfalls Verharzung ein. — Chlor fällt aus der wässrigen Lösung einen gelben, amorphen, chlorhaltigen Körper; Brom bildet Bromaloin. — Rauchende Salpetersäure löst in der Kälte das Aloin mit rother Farbe und concentrirte Schwefelsäure fällt aus der Lösung eine gelbe Nitroverbindung. Beim Kochen mit Salpetersäure wird Chrysaminsäure gebildet. Mit Salzsäure und chlorsaurem Kali entsteht ein nicht krystallisirender Syrup.

Das Aloin wird von einer concentrirten Lösung des basisch essigsauren Bleioxyds gefällt, der gelbe Niederschlag verändert sich bald an der Luft.

§. 1542. Bromaloin $C_{19} H_{15} Br_3 O_{14}$. — Brom bringt in der wässrigen Aloinlösung einen gelben Niederschlag hervor, den man aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Gelbe, glänzende, sternförmig vereinigte Nadeln, leicht in kochendem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und Wasser löslich.

§. 1543. Aloe. Sie ist der eingedickte Saft mehrerer Aloearten — Aloe soccotrina (Arabien), A. spicata und A. linguaeformis (Cap der guten Hoffnung), A. vulgaris (Jamaika und Barbados) — und besteht aus rothbraunen Massen, mit muschligem, glänzendem Bruch, ist in dünnen Blättchen mit rother Farbe durchscheinend, riecht schwach nach Myrrhe, schmeckt sehr bitter und löst sich in Alkohol und kochendem Wasser. Beim Kochen mit Salpetersäure von mitt-

lerer Stärke entsteht Aloetinsäure, mit concentrirter Salpetersäure Chrysaminsäure und zugleich Pikrinsäure und Oxalsäure.

§. 1544. Aloetinsäure (Polychromsäure) $C_7 H_2 (NO_4)_2 O_2 + aq.$ (?). Aloe wird mit 8 Thl. Salpetersäure erwärmt, bis rothe Dämpfe anfangen sich zu entwickeln; man entfernt die Masse dann vom Feuer, verdunstet nach dem Aufhören der Reaction und sammelt das sich abscheidende gelbe Pulver, von welchem auf Zusatz von Wasser noch mehr gefällt wird; nach dem Waschen mit Wasser zieht man es mit kochendem Alkohol aus und gewinnt durch Verdunsten der alkoholischen Lösung die Aloetinsäure. — Orangefarbenes, krystallinisches Pulver, wenig in kaltem, mehr in kochendem Wasser, ziemlich in Alkohol löslich.

Von concentrirter Salpetersäure wird die Aloetinsäure in Chrysaminsäure verwandelt.

Von Kali und Natron wird sie mit rother, von Ammoniak mit violetter Farbe gelöst.

Aloetinsaures Kali. Leicht lösliche, rothe, glänzende Nadeln.

Aloetinsaures Baryt $C_7 HBa (NO_4)_2 O_2 + 2$ aq. In Wasser unlösliches, rothbraunes Pulver, welches bei Digestion der Aloetinsäure mit essigsaurem Baryt entsteht.

§. 1545. Chrysaminsäure $C_7 H_2 (NO_4)_2 O_4$. — In einer Porzellanschale wird 1 Thl. Aloe mit 8 Thl. Salpetersäure von 1,37 spec. Gew. erhitzt, nach dem Aufhören der Reaction in einer Retorte $^2/_3$ der Salpetersäure abdestillirt, der Rückstand mit 3 — 4 Thl. Salpetersäure mehrere Tage bis fast zum Kochen erhitzt und nachdem der grösste Theil der Salpetersäure verdunstet ist, mit Wasser vermischt; die gefällte Chrysaminsäure wäscht man mit Wasser, entfernt noch anhängende Aloetinsäure mit kohlensaurem Kali und zersetzt das ungelöst bleibende chrysaminsaure Kali mit heisser Salpetersäure. — Die Chrysaminsäure bildet goldgelbe, glänzende kleine Blättchen, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und den Mineralsäuren und explodirt beim Erhitzen.

Mit heisser concentrirter Schwefelsäure wird sie mit heftiger Gasentwickelung und Abscheidung eines violetten Körpers zersetzt. — Rauchende Salpetersäure ist ohne Einwirkung. — Beim Erhitzen in Chlor entwickelt sich Salzsäure.

Beim Kochen mit Kalilauge wird die Chrysaminsäure unter Ammoniakentwickelung zersetzt und Säuren fällen aus der braunen Lösung eine braune, in reinem Wasser lösliche Verbindung. Ammoniak bildet eine amidartige Verbindung. Schwefelalkalien verwandeln sie in eine blaue Substanz.

Beim Kochen mit Zinnchlorürlösung entsteht ein violettes Pulver.

Die chrysaminsauren Salze sind schwer löslich und besitzen goldgrünen Metallglanz; beim Erhitzen explodiren sie.

Chrysaminsaures Kali $C_7 HK (NO_4)_2 O_4$. Goldgrüne Blättchen mit schönem Farbenspiel, leicht in kochendem und in 1250 Thl. kaltem Wasser löslich.

Chrysaminsaures Natron gleicht dem Kalisalze.

Chrysaminsaurer Baryt $C_7 HKa (NO_4)_2 O_4 + 2$ aq. Zinnoberrother, beim Reiben goldglänzend werdender Niederschlag.

Chrysaminsaurer Kalk und Magnesia sind rothe Niederschläge.

Chrysaminsaures Zinkoxyd. Kleine rothe Nadeln.

Chrysaminsaures Manganoxydul $C_7 HMn (NO_4)_2 O_4 + 5$ aq. Schön rother Niederschlag.

Chrysaminsaures Kupferoxyd $C_7 HCu (NO_4)_2 O_4 + n$ aq. Aus der Lösung in heissem Wasser setzt es sich in purpurfarbenen Nadeln ab.

Chrysaminsaures Bleioxyd $C_7 HPb (NO_4)_2 O_4$ oder $C_7 HPb(NO_4)_2 O_4$, $PbHO_2$. Rother, pulveriger Niederschlag.

Chrysaminsaures Silberoxyd. Brauner Niederschlag.

§. 1546. Chrysamid $C_7 H_3 (NO_4)_2 NO_2$ (?). Aus der Lösung der Chrysaminsäure in heisser Ammoniakflüssigkeit setzen sich rothbraune, grün metallisch glänzende Nadeln ab.

Chrysamidinsäure $C_7 H_5 (NO_4)_2 NO_4$ (?). Nach dem Vermischen der heissen, wässrigen Chrysamidlösung mit einer verdünnten Säure setzen sich beim Erkalten Nadeln dieser Säure ab, die nach dem Trocknen olivengrün sind. — Mit Kali entwickeln sie Ammoniak; concentrirte Schwefelsäure und kochende Salpetersäure verwandeln sie in Chrysaminsäure unter Bildung von Ammoniaksalzen. —

Die Salze gleichen den chrysaminsauren Salzen, entwickeln aber mit Kali Ammoniak.

Chrysamidinsaures Kali. Die Säure wird mit kohlensaurem Kali behandelt; aus heissem Wasser krystallisirt das Salz in kleinen grünen, metallisch glänzenden Nadeln.

Chrysamidinsaurer Baryt $C_7 H_4 Ba(NO_4)_2 NO_4$. Rother, krystallinischer Niederschlag.

Hydrochrysamid $C_7 H_6 (NO_4) NO_2$. — In kochende Schwefelkaliumlösung, welche freies Kali enthält, bringt man Chrysaminsäure; aus der blauen Lösung setzen sich beim Erkalten Krystalle von Hydrochrysamid ab, die man aus kochender Kalilauge umkrystallisirt. Das Hydrochrysamid bildet sich auch beim Kochen der Chrysaminsäure mit Zinnchlorür. — Nadeln, die im durchfallenden Lichte blau, im reflectirten roth erscheinen, sich nicht in kochendem Wasser, wenig in kochendem Alkohol lösen, beim Erhitzen violette Dämpfe und ein krystallinisches Sublimat geben, aber grösstentheils zersetzt werden. — Concentrirte Schwefelsäure löst das Hydrochrysamid mit brauner Farbe, Wasser fällt es wieder in blauen Flocken. — Kochende Salpetersäure und Chlor zersetzen es. — Von den kaustischen und kohlensauren Alkalien wird es mit blauer Farbe gelöst, Säuren scheiden es wieder ab.

Athamantin $C_{24} H_{30} O_{14}$.

§. 1547. Es findet sich in der Wurzel und den Samen von Athamanta oreoselinum. — Man zieht diese Pflanzentheile mit Weingeist aus, überlässt die weingeistigen Lösungen der freiwilligen Verdunstung und reinigt das ausgeschiedene Athamantin durch Umkrystallisiren. — Seidenglänzende, feine Nadeln, oder grössere Krystalle, von ranzigem Geruch und scharfem und bitterem Geschmack; sie lösen sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser, schmelzen zwischen 60° und 80° und in kochendem Wasser, zersetzen sich bei starkem Erhitzen und unter den Destillationsproducten ist Valeriansäure.

Mit gasförmiger Salzsäure oder schwefliger Säure entstehen erst Verbindungen ($C_{24} H_{30} O_{14}$, $S_2 O_4$), die sich in höherer Temperatur in Valeriansäure, Oroselon und die angewandte Säure zersetzen:

$$\underset{\text{Athamantin.}}{C_{24} H_{30} O_{14}} = \underset{\text{Valeriansäure.}}{2 C_5 H_{10} O_4} + \underset{\text{Oroselon.}}{C_{14} H_{10} O_6}.$$

Concentrirte Schwefelsäure zerlegt das Athamantin in dieselben Körper. Salzsäuregas in die weingeistige Athamantinlösung geleitet, bildet Oroselon und Valeriansäureäther.

Kaustische Alkalien und alkalische Erden lösen es in der Wärme mit brauner Farbe unter Bildung valeriansaurer Salze und Säuren fällen eine weisse, amorphe Substanz.

§. 1548. Oroselon $C_{14} H_{10} O_6$ $\left[\begin{matrix} C_7 H_5 O_2 \\ C_7 H_5 O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \, ? \Big]$. Ueber trockenes Athamantin leitet man Salzsäuregas, bis es vollkommen flüssig geworden ist, erhitzt, um alle Valeriansäure auszutreiben und reinigt den Rückstand durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist.

Feine, warzig vereinigte Nadeln, die ohne Geruch und Geschmack sind, bei 190° schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen, nicht in Wasser, wenig in kochendem Weingeist und mit rother Farbe in Alkalien löslich sind; aus der Lösung in letzteren fällen Säuren das Oroselon in etwas zersetztem Zustande.

Die Verbindung des Athamantins mit Salzsäure löst sich in kochendem Wasser und beim Erkalten scheiden sich seidenglänzende feine Nadeln von Oroselonhydrat $C_7 H_6 O_4$ $\left[\begin{matrix} C_7 H_5 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \, ? \Big]$, ab.

Es löst sich kaum in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether und mit gelber Farbe in verdünnter Kalilauge und Ammoniak, schmilzt in der Hitze und zieht sich an den Wänden des Gefässes in die Höhe.

Peucedanin, Imperatorin $C_{12} H_{12} O_6$.

§. 1549. Es kommt in der Wurzel von Peucedanum officinale und Imperatoria ostruthium vor. — Der weingeistige Auszug dieser Wurzel wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser und etwas Alkohol gewaschen und aus Aether umkrystallisirt. — Farblose, glänzende, büschelförmig vereinigte Prismen, bei 75° schmelzend, und langsam zu einer wachsartigen Masse wieder erstarrend, nicht in Wasser, wenig in kaltem, mehr in heissem Alkohol und leicht in Aether, den flüchtigen und fetten Oelen löslich. —

Von Kali wird das Peucedanin in Angelicasäure und Oroselonhydrat zerlegt:

$$\underset{\text{Peucedanin.}}{C_{12} H_{12} O_6} + 2HO = \underset{\text{Angelicasäure.}}{C_5 H_8 O_4} + \underset{\text{Oroselonhydrat.}}{C_7 H_6 O_4}$$

Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure sind in der Kälte ohne Einwirkung auf das Peucedanin; heisse, concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Nitropeucedanin oder in Oxypicrinsäure und Oxalsäure. — Chlor und Jod zersetzen es.

Die weingeistige Peucedaninlösung giebt mit einigen Metallsalzen Niederschläge.

§. 1550. Nitropeucedanin $C_{12} H_{11} (NO_4) O_6$. Peucedanin wird mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. auf 60° erwärmt. Die gelbe Lösung

erstarrt beim Erkalten und die krystallinische Masse wird aus Weingeist umkrystallisirt. — Farblose Blättchen, über 100° schmelzend und sich zersetzend, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether ziemlich löslich. —

Bei 100° absorbirt das Nitropeucedanin trocknes Ammoniakgas und verwandelt sich in Nitropeucedamid $C_{12} H_{12} N_2 O_8$:

$$\underset{\text{Nitropeucedanin.}}{C_{12} H_{11} (NO_4) O_6} + NH_3 - 2HO = \underset{\text{Nitropeucedamid.}}{C_{12} H_{12} (NO_4) NO_4};$$

Bei Behandlung mit weingeistigem Ammoniak erleidet es dieselbe Metamorphose. — Das Nitropeucedamid krystallisirt in glänzenden Prismen, die nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind und von Säuren und Alkalien, in Ammoniak und Nitropeucedanin zersetzt werden.

Mangostin $C_{20} H_{22} O_{10}$.

§. 1551. Es findet sich in den Schalen der Früchte von Garcinia Mangostana, die auf den ostindischen Inseln einheimisch ist. — Die gepulverten und mit Wasser behandelten Schalen werden mit Weingeist ausgezogen, welcher Mangostin und ein Harz löst; letzteres fällt man durch Zusatz von Wasser bis zum Milchigwerden, verdunstet dann die weingeistige Lösung, löst den Rückstand wieder in Weingeist, fällt mit basisch essigsaurem Bleioxyd und zerlegt den in Alkohol vertheilten Niederschlag mit Schwefelwasserstoff; das Filtrat wird erhitzt und mit Wasser vermischt, worauf das Mangostin herauskrystallisirt. Goldgelbe, glänzende Blättchen, ohne Geruch und Geschmack, bei 190° schmelzend und wieder amorph erstarrend, in höherer Temperatur theilweise unzersetzt sublimirend; sie sind löslich in Weingeist und Aether, unlöslich in Wasser, auch von Alkalien und verdünnten Säuren werden sie in gelinder Wärme gelöst. — Von concentrirter Schwefelsäure wird das Mangostin mit gelbrother Farbe gelöst, in der Wärme tritt Verkohlung ein. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure. Es reducirt die Oxyde der edlen Metalle, giebt mit Eisenchlorid eine grünschwarze Färbung und mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen gelatinösen Niederschlag.

Urson $C_{10} H_{16} O_2$ (?).

§. 1552. Es kommt in den Blättern der Bärentraube (Arctostaphylos uva ursi) vor. — Die mit Wasser vom Arbutin (§. 1317) befreiten Blätter werden mit Weingeist ausgezogen; die Lösung verdunstet man, zieht den Rückstand mit Wasser und Aether aus und reinigt das ungelöst bleibende Urson durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. — Aus dem im Deplacirungsapparate dargestelltem ätherischem Auszuge der Blätter scheidet sich das Urson ab, welches man aus Alkohol umkrystallisirt. — Farblose, seidenglänzende, feine Nadeln, ohne Geruch und Geschmack, bei 198°—200° schmelzend und wieder krystallinisch erstarrend, aber nach dem Erhitzen über den Schmelzpunkt beim Erkalten amorph bleibend; in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien sind sie unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich.

Asaron $C_{20} H_{26} O_{10}$.

§. 1553. In der Wurzel von Asarum europaeum ist dieser Stoff enthalten. — Die trockne Wurzel wird mit Wasser destillirt, wobei das Asaron sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt und theils im Halse der Retorte krystallisirt, theils in Oeltropfen auf dem wässrigen Destillate schwimmt. — Geruch- und geschmacklose Krystalle, die bei 40° schmelzen, bei 27° wieder erstarren und bei 280° unter theilweiser Zersetzung sieden, in Alkohol, Aether und den flüchtigen Oelen, aber nicht in Wasser löslich sind. — Bei anhaltendem Kochen mit Weingeist färbt sich die Lösung roth und das Asaron wird in eine isomerische, harzige nicht mehr mit Wasserdämpfen destillirende Substanz verwandelt.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Asaron mit rother Farbe gelöst, von Wasser wieder gefällt. Kochende Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure. — Chlor greift es heftig an und bildet ein Substitutionsproduct.

Anemonin $C_{15} H_{12} O_{12}$.

§. 1554. Es kommt in den Blättern von Anemone Pulsatilla, A. pratensis und A. nemorosa vor. — Es scheidet sich aus dem über diesen Blättern destillirtem Wasser ab und wird aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Rhombische, geruchlose Krystalle, in kaltem Alkohol, Wasser und Aether wenig löslich, unter 150° erweichend, bei 150° Wasser und scharfe Dämpfe entwickelnd und über 300° verkohlend. Es wirkt giftig. Concentrirte Schwefelsäure schwärzt das Anemonin, Salzsäure scheint nicht darauf einzuwirken, Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure. — Mit Braunstein und Schwefelsäure entwickelt es Ameisensäure. Chlor verwandelt es unter Salzsäureentwickelung in eine flüchtige, ölige Substanz.

Alkalien lösen das Anemonin mit gelber Farbe und bilden Anemoninsäure.

Mit Bleioxyd und Wasser gekocht entsteht eine krystallisirende Verbindung: $C_{15} H_{12} O_{12}, 2PbO$. — Beim Kochen mit in Wasser vertheiltem kohlensaurem Silberoxyd bildet sich ebenfalls eine krystallisirende Verbindung.

Anemoninsäure $C_{15} H_{14} O_{14}$. Sie soll sich zugleich mit dem Anemonin bei Destillation der Anemoneblätter mit Wasser verflüchtigen und ist amorph, kaum im Wasser, Alkohol und Aether, aber in den Alkalien mit gelber Farbe löslich.

Wird Anemonin mit Barytwasser gekocht, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt, das Filtrat mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so bleibt beim Verdunsten der Lösung eine braune, durchscheinende, nicht krystallinische Masse, die hygroscopisch ist, sich kaum in Alkohol, nicht in Aether löst, sauer reagirt und die kohlensauren Salze zersetzt; man hat sie auch Anemoninsäure genannt.

Der gefällte kohlensaure Baryt soll noch eine gelbe, krystallisirbare Substanz beigemengt erhalten.

Caryophyllin $C_{10}H_{16}O_2$.

§. 1555. In den Gewürznelken der Molukken findet es sich in grosser Menge. — Man lässt diese mit Alkohol übergossen 14 Tage in der Kälte stehen und wäscht die abgeschiedenen Krystalle zur Entfernung eines Harzes mit Sodalösung. — Farblose, seidenglänzende, strahlig vereinigte Nadeln, ohne Geruch und Geschmack, schwierig unter theilweiser Zersetzung schmelzend und bei etwa 285° sublimirend; in kaltem Alkohol sind sie wenig, in kochendem Alkohol und Aether und in kaustischen Alkalien in der Wärme leicht löslich. — Concentrirte Schwefelsäure löst in der der Kälte das Caryophyllin mit rother Farbe, in der Wärme tritt Schwärzung ein; von Salpetersäure wird es verharzt.

Helenin $C_{21}H_{28}O_6$.

§. 1556. Es findet sich in der Alantwurzel (Inula Hellenium). — Die Wurzel wird mit Weingeist ausgekocht und der Auszug mit 3—4 Vol. Wasser vermischt, worauf nach 24 Stunden das Helenin herauskrystallisirt ist. — Weisse, vierseitige Prismen, von schwachem Geruch und Geschmack, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, bei 72° schmelzend und zwischen 275°—280° unter theilweiser Zersetzung siedend; erhält man das Helenin einige Minuten geschmolzen, so erstarrt es beim Erkalten nicht wieder krystallinisch. Das Helenin bildet mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe, bald schwarz werdende Lösung; Salzsäuregas absorbirt es reichlich; wasserfreie Phosphorsäure verwandelt es in einen Kohlenwasserstoff; Salpetersäure führt es in der Wärme in ein rothes, harziges Product über.

Wird es in Chlorgas erwärmt, so entweicht Salzsäure und es entsteht ein harziges Substitutionsproduct. Wässrige und weingeistige Alkalien lassen das Helenin unverändert; aber mit Natronkalk auf 250° erhitzt, entwickelt sich Wasserstoff und aus der wässrigen Lösung des Rückstandes fällt Salzsäure gelbe, harzige Flocken.

Helenen $C_{19}H_{26}$ (?). Bei der Destillation des Helenins mit wasserfreier Phosphorsäure geht ein Oel über, das nach der Rectification gelblich, leichter als Wasser ist, schwach nach Aceton riecht und zwischen 285° und 295° siedet. — Wird es mit rauchender Schwefelsäure gelinde erwärmt, so bildet sich eine eigenthümliche, schwefelhaltige Säure, deren Barytsalz löslich ist.

Asclepion $C_{20}H_{32}O_6$.

§. 1557. Im Milchsaft von Asclepias syriaca findet sich diese Substanz. — Beim Erhitzen des Saftes coagulirt das Albumin und schliesst das

Asclepion ein, welches mit Aether dem Niederschlage entzogen wird. — Weisse, blumenkohlartig strahlige Masse, ohne Geruch und Geschmack, leicht in Aether, nicht in Wasser und Alkohol löslich, bei 104° schmelzend und wieder amorph erstarrend, in höherer Temperatur sich zersetzend. — Von kochender Kalilauge wird das Asclepion nicht angegriffen.

Antiarin $C_{14} H_{20} O_{10}$.

§. 1558. In dem Pfeilgift der Einwohner Javas, dem Upas antiar, ist der giftige Bestandtheil das Antiarin. — Der weingeistige Extract des Upas antiar wird mit Wasser behandelt und die wässrige Lösung zum Syrup verdunstet, aus welchem das Antiarin in Blättchen anschiesst. — Das Antiarin ist geruchlos, in 251 Thl. kaltem und 27,4 Thl. kochendem Wasser, in 70 Thl. kaltem Alkohol und 2,8 Thl. kaltem Aether löslich; bei 112° verliert es Krystallwasser, schmilzt bei 220° und erstarrt wieder zu einer glasigen Masse; in höherer Temperatur zersetzt es sich. Das Antiarin reagirt nicht auf Pflanzenfarben; in Säuren und Alkalien scheint sich unzersetzt zu lösen.

Es bewirkt den Tod, wenn es mit Wunden in Berührung kommt.

Olivil $C_{14} H_{18} O_{10}$ (?).

§. 1559. Es findet sich im Olivenharze. — Das gepulverte Harz wird erst mit Aether und darauf mit kochendem Weingeist ausgezogen, das beim Erkalten aus der weingeistigen Lösung sich abscheidende Olivil mit kaltem Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren gereinigt. — Farblose, glänzende, strahlig vereinigte Nadeln, ohne Geruch und von bittersüssem Geschmack; in Wasser sind sie namentlich in der Wärme, in kochendem Weingeist in allen Verhältnissen und auch etwas in Aether und den fetten Oelen löslich; aus Wasser krystallisirt das Olivil mit 2 Aeq. Krystallwasser. Es schmilzt bei 120°, erstarrt aber nicht wieder krystallinisch und schmilzt im amorphen Zustande schon bei 70°, bei trockner Destillation liefert es Wasser, ein Oel (Pyrolivilsäure) und hinterlässt Kohle.

Von concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure wird es in eine rothe Masse, Olivirutin, verwandelt; diese Säuren sind im verdünnten Zustande ohne Einwirkung. — Beim Erhitzen mit Salpetersäure entwickelt sich Blausäure und im Rückstande ist Oxalsäure.

Chlor fällt aus der wässrigen Olivillösung braune, in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliche Flocken.

Aus Gold- und Silberlösung scheidet das Olivil die Metalle ab. — Bleisuperoxyd wird bei Digestion mit Olivillösung entfärbt und es bildet sich ein eigenthümliches Bleisalz. — Beim Vermischen von Olivillösung mit saurem chromsaurem Kali werden braune Flocken gefällt, die später grün und körnig werden.

Das Olivil reagirt nicht auf Pflanzenfarben. —

Es löst sich leicht in den Alkalien und wird durch Essigsäure wieder gefällt; die kalische Lösung bräunt sich an der Luft. — Ammoniak

bringt in einer mit salpetersaurem Bleioxyd vermischten Olivillösung einen weissen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{14}H_{18}, O_{12}$, 2PbO hervor.

Olivirutin. Concentrirte Schwefelsäure wird in eine concentrirte Olivillösung gegossen; der rothe flockige Niederschlag löst sich in überschüssiger Schwefelsäure, wird aber durch Wasser wieder gefällt und löst sich in Ammoniak mit violetter Farbe. Olivil wird von Salzsäuregas und heisser wässriger Salzsäure in dieselbe Verbindung übergeführt.

Pyrolivilsäure geht bei Destillation des Olivils als schweres Oel über; es riecht und schmeckt dem Nelkenöl ähnlich; siedet über 200°, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Die Pyrolivilsäure reagirt sauer, bräunt sich an der Luft, löst sich leicht in Kali, reducirt das Metall aus einer Silberlösung, wird in alkoholischer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt und von Salpetersäure in Pikrinsäure und ein Harz verwandelt.

Haematoxylin (Hematin) $C_{16}H_{14}O_{12}$.

§. 1260. Es kommt im Campecheholz (Haematoxylon Campechianum) vor. — Käuflicher Campecheholzextract wird gepulvert, mit Sand gemengt und einige Tage mit dem 5 — 6fachen Vol. Aether stehen gelassen; man destillirt von der ätherischen Lösung den Aether ab, vermischt den rückständigen Syrup mit Wasser und lässt ihn in einem lose bedecktem Gefässe stehen. Die nach einiger Zeit angeschossenen Krystalle des Hämatoxylins werden mit kaltem Wasser gewaschen und abgepresst.

Das Haematoxylin scheidet sich aus verdünnter wässriger Lösung in durchsichtigen, glänzenden, stroh- oder honiggelben Krystallen mit 6 Aeq. Krystallwasser ab, aus heiss gesättigter wässriger Lösung in harten Krusten mit 2 Aeq. Krystallwasser.

Es schmeckt süss, löst sich wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser und auch in Alkohol und Aether, schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser und verkohlt in höherer Temperatur.

Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure wirken kaum ein, Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure. Chlor führt es in eine braune, nicht krystallisirbare Masse über.

Die wässrige Lösung wird durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert, aber bei Gegenwart der geringsten Menge Ammoniak roth gefärbt, indem die Ammoniakverbindung des Hemateins gebildet wird:

$$\underset{\text{Haematoxylin.}}{C_{16}H_{14}O_{12}} + 2NH_3 + 2O = \underset{\text{Hematein.}}{C_{16}H_{12}O_{12}, 2NH_3} + 2HO.$$

Kali färbt die wässrige Haematoxylinlösung violett, und weingeistige Kalilösung fällt aus der weingeistigen Lösung blaue Flocken.

Barytwasser bringt in der Haematoxylinlösung einen anfangs weissen Niederschlag hervor, der an der Luft aber bald blau, zuletzt braun wird.

Bleizucker fällt eine weisse, an der Luft blau werdende, Kupfervitriol eine schmutzig weisse an der Luft ebenfalls blau werdende Verbin-

dung. Aus Gold- und Silberlösung werden durch Haematoxylin die Metalle abgeschieden.

Alaunlösung wird roth gefärbt, es entsteht aber kein Niederschlag.

§. 1561. Hematein $C_{16} H_{12} O_{12}$ (?). Eine gesättigte Lösung des Haematoxylins in Ammoniak lässt man an der Luft stehen, indem man von Zeit zu Zeit etwas Ammoniak nachgiesst; aus der dunkelrothen Lösung setzen sich bald Krystalle der Ammoniakverbindung ab, von welchen man die Mutterlauge abgiesst und aus dieser mit Essigsäure das Hematein fällt. — Braunrother, voluminöser Niederschlag, beim Trocknen grün und metallisch glänzend werdend und ein rothes Pulver gebend. — In kaltem Wasser ist er wenig, in kochendem Wasser und in Alkohol mehr, in Aether nicht löslich; die heisse, wässrige Lösung setzt beim Abdampfen an der Oberfläche grüne, glänzende Blättchen ab. In der Hitze verkohlt das Hematein.

Mit Kali und Ammoniak bildet es blaue und purpurn gefärbte Lösungen, die sich an der Luft bräunen; Säuren lösen es mit rothbrauner Farbe. Schwefelwasserstoff entfärbt das Hematein, es entsteht aber kein Haematoxylin.

Die Ammoniakverbindung des Hemateins, $C_{16} H_{12} O_{12}, 2NH_3$, besteht aus violetten mikroscopischen Prismen, löst sich in Wasser mit Purpurfarbe, in Alkohol mit rothbrauner Farbe, verliert bei 100° und zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure das Ammoniak; die Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen purpurn oder violett gefärbte Niederschläge. — Kali löst die Ammoniakverbindung unter Austreibung des Ammoniaks.

§. 1562. Bresilin. Im Bresilholz ist ein dem Haematoxylin ähnlicher, vielleicht identischer Stoff enthalten, der in kleinen orangefarbenen Nadeln krystallisirt. Das Bresilin verflüchtigt sich in der Hitze zum Theil unzersetzt, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether; die gelbrothe wässrige Lösung färbt sich an der Luft dunkler, wird durch Schwefelwasserstoff entfärbt, von den Alkalien violett gefärbt und giebt mit Blei- und Zinnsalzen farbige Niederschläge.

Rottlerin $C_{11} H_{10} O_6$.

§. 1563. Die Rottlera tinctoria, ein grosser in Ostindien wachsender Baum, liefert einen Farbestoff, der in sternförmigen Haaren und Drüsen die Frucht bedeckt; in diesem ist das Rottlerin enthalten. — Aus dem ätherischen Auszug des Farbestoffs krystallisirt beim Verdunsten das Rottlerin. — Gelbe, seidenglänzende Krystalle, nicht in Wasser, wenig in kaltem, leichter in siedendem Alkohol und in Aether löslich, beim Erhitzen auf dem Platinblech erst schmelzend und dann verkohlend. — Alkalien lösen das Rottlerin zu einer tief rothen Flüssigkeit. — Von Brom wird es entfärbt, Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure, concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte mit gelber Farbe, in der Wärme tritt Verkohlung ein.

Carthamin $C_{14} H_{16} O_4$.

§. 1564. Dieser rothe Farbestoff kommt zugleich mit einem gel-

ben im Saflor, den Blüthen von Carthamus tinctorius vor. — Mit Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt ist, wird der gelbe Farbstoff, mit Sodalösung darauf das Carthamin ausgezogen; in die Sodalösung legt man Baumwolle und fügt etwas Citronensäure hinzu, worauf sich das Carthamin auf der Baumwolle absetzt; man entzieht es derselben wieder mit Sodalösung und fällt es aus der alkalischen Flüssigkeit mit Citronensäure.

Nach dem Trocknen ist es ein an der Oberfläche grünes, metallisch glänzendes Pulver, das in dünnen Schichten purpurroth erscheint, in Wasser und den Säuren nicht, in Alkohol und Aether wenig, in Alkalien mit gelber Farbe löslich ist; die ammoniakalische Lösung bringt in Bleizucker einen braunrothen Niederschlag hervor. Es reagirt sauer. Man benutzt das Carthamin zum Rothfärben der Seide und zur Schminke.

Saflorgelb. Es wird dem Saflor mit verdünnter Essigsäure entzogen, diese Lösung mit Bleizucker von fremdartigen Bestandtheilen befreit und aus der vom Bleiniederschlage filtrirten Flüssigkeit mit Ammoniak die Bleiverbindung des Saflorgelbs gefällt; den gelben Niederschlag zerlegt man mit verdünnter Schwefelsäure, fällt aus dem Filtrat mit essigsaurem Baryt die überschüssige Schwefelsäure, verdampft es möglichst vor Luftzutritt geschützt zum Syrup, zieht diesen mit absolutem Alkohol aus, verdampft die alkoholische Lösung und löst den Rückstand in Wasser. — Die gelbe Lösung des Saflorgelbs färbt stark, reagirt sauer, zersetzt sich an der Luft und giebt mit Bleizucker und Ammoniak einen aus gelben Flocken bestehenden Niederschlag.

Santalin $\text{Є}_{15}\text{Ħ}_{14}O_{10}$.

§. 1565. In dem Sandelholz (Pterocarpus santalinus) kommt dieser rothe Farbestoff vor. — Beim Verdunsten des ätherischen Sandelholzauszuges bleiben rothe Krystalle, die man nach dem Waschen mit Wasser in Alkohol löst, aus der alkoholischen Lösung mit Bleizucker fällt und aus dem mehreremal mit Alkohol ausgekochtem und in dieser Flüssigkeit vertheiltem Niederschlage wieder mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit setzt. Beim Verdunsten der weingeistigen Lösung krystallisirt das Santalin heraus. — Kleine rothe Krystalle, nicht in Wasser, mit rother Farbe in Alkohol löslich, bei 104° schmelzend und sich in höherer Temperatur zersetzend. — Das Santalin reagirt sauer und löst sich mit violetter Farbe in den Alkalien.

Die Barytverbindung $\text{Є}_{15}\text{Ħ}_{13}BaO_{10}$ ist ein violetter, krystallinischer Niederschlag, den Chlorbarium in der ammoniakalischen Santalinlösung hervorbringt.

Die Bleiverbindung $\text{Є}_{15}\text{Ħ}_{13}PbO_{12}$, $Pb\text{Ħ}O_2$ wird durch Bleizucker aus der alkoholischen Santalinlösung als violetter Niederschlag erhalten.

Chrysorhamnin.

§. 1566. In den Gelbbeeren, den Früchten von Rhamnus amygdalinus, R. oleoides, R. saxatilis, ist dieser Farbestoff enthalten. — Aus dem ätherischen Auszuge der Beeren setzt sich das Chrysorhamnin in goldgelben, glänzenden, sternförmig vereinigten kleinen Nadeln ab, in Alkohol sind sie löslich, können aber nicht unverändert aus der Lösung

wieder erhalten werden, kochendes Wasser nimmt eine geringe Menge auf und verwandelt es in Xanthorhamnin; Kali löst das Chrysorhamnin unter Zersetzung. — Die weingeistige Lösung giebt mit Bleizucker einen gelben Niederschlag.

Das Xanthorhamnin ist in den kleinen dunklen Gelbbeeren enthalten und entsteht aus dem Chrysorhamnin durch Kochen mit Wasser; die wässrige Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine braune, nicht in Aether, leicht in Wasser und Weingeist lösliche Masse, die sich über 200° zersetzt und deren Lösung von Bleizucker gefällt wird.

Curcumin.

§. 1567. Der gelbe Farbestoff in der Curcumawurzel ist diese Substanz. — Die gepulverte Wurzel wird mehreremal mit kochendem Wasser und der getrocknete Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen; den weingeistigen Auszug bringt man zur Trockne, löst die trockne Masse in Aether, den beim Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstand in Alkohol, fällt daraus mit Bleizucker das Curcumin und zersetzt den im Wasser vertheilten Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und zieht endlich aus dem gefällten Schwefelblei das Curcumin mit Aether aus. — Aus ätherischer Lösung wird es in zimmtfarbenen durchscheinenden amorphen Blättern erhalten, die ein gelbes Pulver geben, nicht in Wasser, leicht in Aether und Alkohol löslich sind, schon bei 40° schmelzen und im Sonnenlichte allmälig bleichen.

Concentrirte Säuren lösen das Curcumin mit rother Farbe, Wasser fällt es wieder in gelben Flocken; von Salpetersäure wird es zersetzt. — Alkalien lösen es mit rothbrauner Farbe.

Morindin.

§. 1568. In der Wurzel von Morinda citrifolia (Soranjee) findet sich das Morindin. — Die Wurzel wird mit Alkohol ausgekocht und das aus den Auszügen gewonnene Morindin durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt. — Schwefelgelbe Krystalle, wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich; beim Erhitzen entwickelt das Morindin gelbrothe Dämpfe, die sich zu feinen rothen Nadeln (Morindon) condensiren und hinterlässt viele Kohle. —

Concentrirte Schwefelsäure löst das Morindin mit rother Farbe und zersetzt es allmälig, von Salpetersäure wird es mit Heftigkeit zersetzt.

In den Alkalien löst es sich mit gelbrother Farbe. Viele Metallsalze bringen in den Morindinlösungen gefärbte Niederschläge hervor.

Morindon. Die rothen, beim Erhitzen des Morindins sublimirenden Nadeln sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und setzen sich daraus wieder in Krystallen ab. — Concentrirte Schwefelsäure und die Alkalien lösen das Morindon mit violetter Farbe.

Cantharidin $C_5H_6O_4$.

§. 1569. Es ist der wirksame Bestandtheil der Canthariden. Die gepulverten Canthariden werden in einem Deplacirungsapparat mit Weingeist oder Aether ausgezogen, diese durch Destillation der ablaufenden Flüssigkeit entfernt und der Fett und Cantharidin enthaltende syrupartige Rückstand stehen gelassen, bis er erstarrt; man entfernt das Oel durch Abpressen zwischen Papier und reinigt die Krystalle durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist.

Farblose und geruchlose kleine Tafeln, die bei 210° schmelzen und in Nadeln sublimiren, in Wasser und kaltem Weingeist nicht, in kochendem Weingeist und Aether leicht löslich sind; sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure und werden durch Wasser wieder gefällt und sind auch in Kali, aber nicht in Ammoniak löslich. — Auf die Haut gebracht wirkt das Cantharidin stark blasenziehend, innerlich genommen bewirkt es Magenentzündung.

Ambrain.

§. 1570. Aus der Ambra wird es durch Ausziehen mit heissem Alkohol erhalten. — Es krystallisirt in farblosen, warzig vereinigten Nadeln, ist geruchlos und geschmacklos, schmilzt bei 30° und destillirt in höherer Temperatur zum Theil unzersetzt; in Wasser ist es nicht, dagegen in Weingeist, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen löslich. — Von Alkalien wird es nicht verseift, von Salpetersäure in Ambrasäure verwandelt.

Ambrasäure. Man kocht das Ambrain mit Salpetersäure, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, verdunstet, wäscht den Rückstand mit Wasser und reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. — Kleine, gelbliche Tafeln, die wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind, bei 100° schmelzen, sauer reagiren und mit den Alkalien leicht lösliche, mit den andern Basen schwer lösliche und unlösliche Salze bilden.

Castorin.

§. 1571. Es ist im Castoreum enthalten und aus der heiss gesättigten weingeistigen Lösung setzen sich beim Erkalten erst Fette, beim Verdunsten der Mutterlauge Krystalle dieser Verbindung ab. — Farblose, schwach dem Castoreum ähnlich riechende Nadeln; in kochendem Wasser schmelzen sie und scheinen sich mit den Wasserdämpfen zu verflüchtigen, Aether löst sie leicht, kalter Alkohol schwierig. — In heisser, verdünnter Schwefelsäure, in concentrirter Essigsäure und in den Alkalien ist das Castorin löslich.

Glycyrrhizin ($C_{18}H_{24}O_{14}$?).

§. 1572. In der Süssholzwurzel (Glycyrrhiza glabra und G. echinata) ist dieser Stoff enthalten. — Der kalt bereitete wässrige Auszug wird concentrirt, mit verdünnten Säuren versetzt und der nach einiger Zeit zusammengeballte Niederschlag mit verdünnten Säuren und Wasser geknetet; man trocknet ihn dann im Wasserbade, und kocht ihn nach dem Pulvern mit absolutem Alkohol aus, welcher beim Verdunsten das Glyzyrrhizin als braune, durchscheinende Masse zurücklässt. — Es schmeckt süss, löst sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser und verbreitet dabei einen eigenthümlichen Geruch, die heiss bereitete Lösung gelatinirt beim Erkalten; von Aether wird es wenig, von absolutem Alkohol leicht gelöst. — Das Glycyrrhizin reagirt sauer, löst sich in den Alkalien und wird durch Säuren aus dieser Lösung gefällt; Bleizucker bringt in der Lösung einen gelben Niederschlag hervor. Von Salpetersäure wird es in eine gelbe, bittre Substanz verwandelt.

Panaquilon.

§. 1573. Es ist in der Ginsengwurzel (Panax quinquefolium) enthalten. — Der syrupdicke wässrige Extract wird mit einer gesättigten Glaubersalzlösung versetzt und der braune klebrige Niederschlag mit der Lösung desselben Salzes ausgewaschen, dann in Alkohol gelöst, die Lösung verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Thierkohle entfärbt und die beim Abdampfen bleibende Masse wieder in absolutem Alkohol gelöst, woraus sich beim Verdunsten das Panaquilon abscheidet. — Amorphes, gelbes Pulver, leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich, dem Glycyrrhizin ähnlich, aber etwas bitter schmeckend, beim Erhitzen schmelzend und sich zersetzend. Die Lösung wird von Kali braun gefärbt. — Das Panaquilon löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe und die Lösung scheidet beim Vermischen mit Wasser ein weisses, unter dem Mikroscope krystallinisch aussehendes Pulver, Panacon, ab; beim Erwärmen mit Salpetersäure oder Salzsäure wird derselbe Stoff gebildet.

Das Panacon ist in Alkohol, aber nicht in Wasser und Aether löslich, schmilzt leicht, giebt mit concentrirter Salpetersäure Oxalsäure, wird von concentrirter Schwefelsäure mit Purpurfarbe gelöst und von den Alkalien nicht verändert.

§. 1574. Absynthin ($C_{16}H_{22}O_{10}$). Der bittre Bestandtheil des Wermuths. — Man verdunstet den weingeistigen Auszug der Blätter zur Syrupsconsistenz, schüttelt den Rückstand wiederholt mit Aether, verdampft die ätherischen Lösungen und befreit das zurückbleibende Absynthin vom Harz durch Behandlung mit verdünntem Ammoniak; man wäscht es darauf mit etwas Salzsäure und Wasser, löst es in Weingeist, fällt die Lösung mit Blei aus, entfernt das überschüssige Blei aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff und lässt es nach Zusatz von etwas Wasser an einem warmem Orte verdunsten. — Das Absynthin scheidet sich in Oeltropfen aus, die allmälig zu einer harten krystallinischen Masse erstarren; es riecht schwach nach Wermuth, schmeckt bitter, ist leicht in Al-

kohol, weniger in Aether und kaum in Wasser löslich und verkohlt beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Verbreitung scharfer Dämpfe. — Das Absynthin reagirt sauer, löst sich kaum in Ammoniak, leichter in Kali. — Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothgelber Farbe, die bald in blau übergeht und Wasser fällt aus der Lösung nicht mehr bitter schmeckende Flocken.

§. 1575. **Bryonin.** Der Wurzel von Bryonia alba und B. dioica wird dieser Bitterstoff mit kochendem Wasser entzogen; man fällt den Auszug mit basisch essigsaurem Bleioxyd, zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, verdunstet das Filtrat und löst den Rückstand in Weingeist. — Beim Verdunsten der weingeistigen Lösung bleibt das Bryonin als gelblich-weisse oder rothe Masse, die erst süss, dann bitter schmeckt, sich in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löst. — Von Schwefelsäure wird es mit blauer Farbe gelöst, Alkalien lassen es unverändert; die wässrige Lösung giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd, salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberoxyd weisse Niederschläge. — Das Bryonin soll stickstoffhaltig sein.

§. 1576. **Cascarillin.** Es ist der bittre Bestandtheil der Rinde von Croton eleuteria. — Der wässrige Auszug der Rinde wird mit Bleizucker ausgefällt, das Blei aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff entfernt, und die wieder filtrirte und concentrirte Flüssigkeit mit Thierkohle behandelt; man verdampft darauf in gelinder Wärme, wäscht den beim Erkalten sich bildenden Niederschlag mit kaltem Weingeist und krystallisirt ihn aus heissem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle um. — Farblose, mikroscopische Nadeln, von bitterm Geschmack, wenig in Wasser, leichter in Alkohol und Aether löslich; in der Hitze schmelzen sie erst und zersetzen sich in höherer Temperatur. — Concentrirte Schwefelsäure löst das Cascarillin mit rother, Salzsäure mit violetter Farbe.

§. 1577. **Chelidoxanthin.** In der Wurzel der Blüthen und Blätter von Chelidonium majus kommt dieser Bitterstoff vor. — Man fällt den Saft der Pflanze mit basisch essigsaurem Bleioxyd, zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und kocht das Schwefelblei mit Wasser aus. Aus dieser Lösung krystallisirt das Chelidoxanthin in Nadeln oder scheidet sich als gelbe, zerreibliche Masse aus; es schmeckt bitter, löst sich ziemlich in kochendem, wenig in kaltem Wasser und wird von den Säuren und Alkalien nicht verändert.

§. 1578. **Cnicin** ($Є_{20}H_{26}O_{14}$?). Es findet sich in den Blättern von Centaurea benedicta und C. calcitrapa und anderer Pflanzen der Cynoracephalen. — Weisse, seidenglänzende Nadeln, leicht in Weingeist und Holzgeist, kaum in Aether und kaltem Wasser löslich; in heissem Wasser lösen sie sich ziemlich und bei anhaltendem Kochen der Lösung trübt sich dieselbe und scheidet einen öligen Körper ab; die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab; beim Erhitzen wird das Cnicin zersetzt. — Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe; concentrirte Salzsäure färbt sich mit dem Cnicin grün, beim Erwärmen scheiden sich ölige, harzartig erstarrende Tropfen ab.

§. 1579. **Physalin** ($Є_{14}H_{16}O_{10}$). Es ist der bittre Bestandtheil von Physalis Alkekengi. — Der kalt bereitete wässrige Auszug der Blätter wird mit Chloroform geschüttelt und das aus dem Chloroform abgesetzte Physalin in heissem Weingeist gelöst, die Lösung mit Thierkohle versetzt und mit Wasser gefällt. — Leichtes, gelbliches, amorphes Pulver, kaum in Wasser, wenig in Aether, leicht in Alkohol und Chloroform löslich; es schmilzt bei 180^0 und zersetzt sich in höherer Temperatur. — Säuren lösen das Physalin in geringer Menge, von Ammoniak wird es leichter aufgenommen; die weingeistige Lösung giebt mit Bleizucker und Ammoniak einen Niederschlag.

§. 1580. **Columbin** ($Є_{21}H_{22}O_{14}$?). Die Columbowurzel (Cocculus palmatus) wird mit Weingeist ausgezogen, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand

im Wasserbade zur Trockne gebracht, wieder in Wasser gelöst und mit Aether geschüttelt; das aus dem Aether abgeschiedene Columbin wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Aether gereinigt. Farblose, rhombische Prismen, die bitter schmecken, wenig in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, in 30 — 40 Thl. kochendem Alkohol und auch in Kali löslich sind, woraus Säuren es wieder fällen; sie schmelzen in gelinder Wärme. — Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, welche allmälig in roth übergeht, Wasser fällt braune Flocken aus der Lösung. — Metallsalze bringen in den Columbinlösungen keine Niederschläge hervor.

§. 1581. Colocynthin. Aus den Koloquinten (Cucumis Colocynthis) lässt es sich mit kaltem Wasser ausziehen und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in Oeltropfen aus, die beim Erkalten erstarren. — Gelbe, zerreibliche Masse, mit muschligem Bruch, sehr bitter schmeckend, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Chlor, Säuren, zerfliessliche Salze, Bleizucker und andere Metallsalze gefällt.

§. 1582. Elaterin. Es findet sich in dem ausgepressten Safte von Momordica Elaterium. — Der Saft wird mit absolutem Alkohol ausgekocht, der Auszug auf die Hälfte verdunstet und mit Wasser das Elaterin gefällt; man reinigt es durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus kochendem absolutem Alkohol. — Farblose, glänzende Tafeln, nicht in Wasser, wenig in Aether, leicht in Alkohol löslich, bei 200° schmelzend und in höherer Temperatur sich zersetzend. — Concentrirte Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure lösen das Elaterin leicht, verdünnte Säuren und Alkalien lösen es nicht.

§. 1583. Pinipikrin ($Є_{22}H_{36}O_{22}$?). Es kommt in den Nadeln und der Rinde von Pinus sylvestris und Thuja occidentalis vor. — Man kocht die Nadeln mit verdünntem Weingeist aus, verdunstet den Weingeist im Wasserbade, vermischt den Rückstand mit Wasser, filtrirt, fällt mit basisch essigsaurem Bleioxyd und aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff das überschüssige Blei; die Lösung wird in einer Kohlensäureatmosphäre verdunstet, der Rückstand mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether behandelt, diese Lösung wieder verdampft, das Zurückbleibende nochmals in Alkohol und Aether gelöst und dieses so oft wiederholt, bis es ohne Rückstand von dieser Mischung aufgenommen wird. — Das Pinipikrin ist amorph, gelbbraun, bitter schmeckend, löslich in Wasser und einem Gemisch von Alkohol und Aether, aber nicht in reinem Aether. — Beim Erhitzen der Lösung mit einer Säure soll es sich zerlegen in nicht krystallisirbaren Zucker und ein Oel, Ericinol genannt.

§. 1584. Quassin. Der bittre Bestandtheil des Quassiaholzes (Quassia amara). — Der heisse wässrige Auszug des geraspelten Holzes wird abgedampft, mit Kalkhydrat vermischt, nach einigen Tagen filtrirt, das Filtrat zur Trockne gebracht und mit Weingeist ausgezogen. Beim Verdunsten der weingeistigen Lösung bleibt eine gelbe, zerfliessliche Masse, der man das Quassin mit wenig absolutem Alkohol entzieht, die Lösung dann mit Aether versetzt, filtrirt und abdampft; man löst wieder in Aether und vermischt mit Wasser, worauf sich das Quassin in kleinen, weissen Prismen absetzt. — Sie sind sehr bitter, lösen sich leicht in Weingeist und Aether, wenig in Wasser, schmelzen beim Erhitzen und zersetzen sich in höherer Temperatur. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure bilden mit dem Quassin farblose Lösungen; kochende Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure.

§. 1585. Xanthopikrin. Es findet sich in der Rinde von Xanthoxylum Clava-Herculis. — Der verdunstete weingeistige Auszug dieser Rinde wird mit Wasser und Aether erschöpft und der in beiden Flüssigkeiten unlösliche Theil in Alkohol gelöst, woraus das Xanthopikrin bei freiwilliger Verdunstung krystallisirt. — Seidenglänzende, gelbliche Nadeln, von bitterm, adstringirendem Ge-

schmack, leicht in Alkohol, kaum in Wasser und nicht in Aether löslich; sie sublimiren zum Theil in gelinder Hitze. — Von concentrirter Schwefelsäure wird das Xanthopikrin braun gefärbt, verdünnte zersetzt es beim Kochen, Salpetersäure färbt es röthlich und Chlor greift es nur langsam an. — Goldchlorid bringt in der Xanthopikrinlösung einen in Wasser und Ammoniak nicht, aber in Alkohol löslichen Niederschlag hervor.

§. 1586. Xanthoxylin. Kommt in den Früchten von Xanthoxylum piperatum (japanischem Pfeffer) vor. — Kleine Blättchen, die dem japanischen Pfeffer mit Weingeist entzogen und durch Waschen mit Ammoniak von einem Harz befreit werden; sie schmecken aromatisch, lösen sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether.

§. 1587. Smilacin. Es kommt in der Sassaparillwurzel (Smilax Sassaparilla) und in der Chinanova vor, und setzt sich beim Verdunsten der weingeistigen und mit Kohle entfärbten Auszüge in farblosen Nadeln ab; sie lösen sich leicht in Weingeist und Wasser in der Wärme, weniger in der Kälte und sind auch in Aether und den flüchtigen Oelen löslich; die Lösung schäumt und schmeckt bitter.

§. 1588. Scoparin (C_{21} H_{12} O_{20} ?). Es findet sich in Spartium Scoparium. — Der wässrige Auszug wird concentrirt und die beim Erkalten sich ausscheidende Gallert vom Chlorophyll befreit, indem man sie mehrmal mit Wasser auszieht und den Auszug im Wasserbade zur Trockne bringt. Beim freiwilligen Verdunsten der aus der trocknen Masse dargestellten Lösung setzt sich das Scoparin in kleinen, sternförmig vereinigten, gelben Nadeln ab, die wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser und in Weingeist löslich sind und sich in höherer Temperatur zersetzen. — Von den Alkalien wird das Scoparin leicht gelöst. Von Salpetersäure wird es in Pikrinsäure verwandelt. Die Lösungen geben mit Bleizucker Niederschläge.

§. 1589. Cyclamin. Kommt in der Wurzel von Cyclamen europaeum vor und wird aus der frischen Wurzel durch Ausziehen derselben mit Weingeist und Waschen des Verdampfungrückstandes mit Aether und kaltem Wasser dargestellt; man reinigt das ungelöst bleibende Cyclamin durch Umkrystallisiren aus Weingeist. — Sehr feine, farblose Nadeln, die scharf schmecken, nicht in Aether, kaum in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind; bei 100° werden sie schon zersetzt. — Concentrirte Schwefelsäure färbt das Cyclamin violett, Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure. — Innerlich genommen wirkt es abführend und brechenerregend.

§. 1590. Anchusin. Es kommt in der Wurzelrinde der Anchusa tinctoria vor. — Die mit Wasser erschöpfte und getrocknete Wurzel wird mit Weingeist ausgezogen, der mit etwas Salzsäure versetzte und eingedampfte Auszug mit Aether geschüttelt, welcher das Anchusin aufnimmt und beim Verdunsten als harzige Masse zurücklässt. — Sie besitzt eine rothe Farbe, verändert sich nicht am Lichte, erweicht bei 60°, stösst in höherer Temperatur violette, stechende Dämpfe aus, die sich zu leichten Flocken condensiren und verkohlt darauf. In Wasser ist das Anchusin nicht, in Weingeist mit rother Farbe löslich, die Lösung zersetzt sich am Licht und beim Kochen; Zusatz von Salzsäure verhindert diese Zersetzung. Beim Verdunsten der weingeistigen Lösung im Wasserbade entwickelt sich Kohlensäure und dem Rückstande entzieht Wasser eine braune Substanz, während ein grüner in Aether löslicher Stoff zurückbleibt. Von Aether, Terpentinöl und den fetten Oelen wird das Anchusin ebenfalls gelöst. — Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit Amethystfarbe aufgenommen, von Salpetersäure in Oxalsäure und eine bittere Substanz verwandelt. — Mit den Alkalien und alkalischen Erden bildet es blaue, in Wasser lösliche Verbindungen; basisch es-

sigsaures Bleioxyd bringt in der alkoholischen Lösung einen graublauen, in Alkohol ziemlich löslichen Niederschlag hervor.

§. 1591. Bixin. In dem Orlean, welcher in Südamerika aus dem Fruchtfleische von Bixa orellana dargestellt wird, ist dieser Farbestoff zugleich mit einem andern, dem Orellin, enthalten. — Man behandelt den Orlean mit kohlensauren Alkalien, fällt aus dem Auszuge mit Essigsäure das Bixin. Es ist wenig in Wasser, leicht in Aether und Alkohol mit Orangefarbe löslich; concentrirte Schwefelsäure färbt es erst blau, dann violett, Salpetersäure grün, später gelb. — Der Orlean wird zum Orangefärben der Seide angewandt.

§. 1592. Carotin. Es findet sich in der Wurzel der rothen Möhre (Daucus Carota). — Aus dem mit Wasser verdünntem ausgepresstem Saft fällt man mit verdünnter Schwefelsäure diesen Farbestoff, kocht den Niederschlag mit Kali, wäscht das ungelöst bleibende Carotin aus, kocht es mit verdünnter Schwefelsäure, wäscht es mit Alkohol, löst es nach dem Trocknen in Schwefelkohlenstoff, destillirt $^3/_4$ des Schwefelkohlenstoffs ab und vermischt den Rückstand mit absolutem Weingeist, worauf sich bald Krystalle des Carotins abscheiden. — Sie sind zinnoberroth, besitzen schwachen Geruch, sind nicht in Wasser, sehr wenig in Alkohol und Aether löslich, schmelzen bei 168° und erstarren wieder zu einer glasigen Masse, die in Alkohol und Aether löslich ist; bei 287° verkohlt das Carotin und giebt ein öliges Product. — Chlorwasser verwandelt es in ein farbloses Substitutionsproduct.

§. 1593. Luteolin. Es ist der gelbe Farbestoff der Reseda luteola und wird derselben mit kochendem Wasser entzogen. — Es sublimirt in Nadeln, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether mit gelber Farbe, und geht mit den Basen und Säuren Verbindungen ein. Alkalien machen die gelbe Farbe der Lösungen intensiver, Säuren dagegen blasser. Man wendet die Reseda luteola in der Färberei an.

§. 1594. Safranin ist der Farbestoff des Safrans (Crocus sativa) und wird durch Behandlung des wässrigen Extractes mit Alkohol gewonnen. Es ist eine rothgelbe, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlösliche Masse, riecht schwach nach Honig und schmeckt bitter. — Wird ihm durch Aether noch anhängendes Oel und Säure entzogen, so ist es scharlachroth, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und den Alkalien löslich; Säuren fällen es aus der alkalischen Lösung.

§. 1595. Spirein. Den Blüthen der Spiraea ulmaria wird es mit Aether entzogen und durch Wasser aus der ätherischen Lösung gefällt; den Niederschlag löst man in kochendem Alkohol, filtrirt von dem beim Erkalten ausgeschiedenen Fett und verdunstet das Filtrat. — Gelbes, krystallinisches Pulver, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und sich beim Erhitzen zersetzend; die concentrirten Lösungen sind grün, die verdünnten gelb. — Concentrirte Schwefelsäure löst das Spirein unzersetzt, von Salpetersäure wird es erst bei anhaltendem Kochen verändert, mit Schwefelsäure und Braunstein oder chromsaurem Kali destillirt entwickeln sich Ameisensäure und Kohlensäure. Das Spirein reagirt schwach sauer, löst sich in den Alkalien mit gelber Farbe und zersetzt in der Wärme die kohlensauren Alkalien. Die weingeistige Lösung wird von Barytwasser und schwefelsaurer Thonerde gelb, von Bleizucker roth, von Eisenchlorid schwarz gefällt.

§. 1596. Digitalin. Es ist der wirksame Bestandtheil der Digitalis purpurea und findet sich namentlich im Samen. Man zieht die getrockneten und gepulverten Blätter mit kaltem Wasser aus, fällt mit basisch essigsaurem Bleioxyd und aus dem Filtrat das überschüssige Blei mit kohlensaurem Natron, die Magne-

sia mit phosphorsaurem Natron den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak und das Digitalin endlich mit Gerbsäure; dieser letzte Niederschlag wird noch feucht mit Bleiglätte zerrieben, dann mit Weingeist digerirt, die weingeistige Lösung mit Thierkohle entfärbt, in gelinder Wärme verdunstet und mit kochendem Aether behandelt, der das Digitalin ungelöst lässt. — Es ist weiss, schwierig krystallisirbar, äusserst bitter, kaum in Wasser, leicht in Weingeist und auch in Aether löslich; bei 180° färbt es sich schon, bei 200° zersetzt es sich vollständig. — Von den Säuren wird das Digitalin gelöst; mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eine braunschwarze, allmälig roth werdende, mit concentrirter Salzsäure eine gelbe, bald grün werdende und mit concentrirter Essigsäure eine farblose Lösung; von Salpetersäure wird es zersetzt. Die wässrige Lösung giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge. — Das Digitalin wirkt sehr giftig.

§. 1597. Ergotin. Der giftige Bestandtheil des Mutterkorns. Man befreit das Pulver dieser Substanz erst mittelst Aether von den Fetten, zieht es darauf mit kochendem Alkohol aus und versetzt die abgedampfte weingeistige Lösung mit Wasser, welches das Ergotin fällt. — Rothbraunes, scharf und bitter schmeckendes Pulver, nicht in Wasser und Aether, leicht in Alkohol löslich und in höherer Temperatur nicht schmelzend. Es wird von Alkalien und auch von concentrirter Essigsäure gelöst, aber nicht von verdünnten Säuren.

§. 1598. Cathartin. Es ist der abführende Bestandtheil der Sennesblätter. — Der heiss bereitete weingeistige Auszug der Blätter wird verdampft, der Rückstand mit Wasser behandelt, der wässrige Auszug mit Blei gefällt und das mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreite Filtrat verdunstet. Das Cathartin bleibt als gelbbraune, amorphe Masse, die bitter schmeckt, in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslich ist, von den Alkalien gebräunt und von basisch essigsaurem Bleioxyd und Gerbsäure gelb gefällt wird.

§. 1599. Cubebin ($Є_{17}$ $Ħ_{16}$ O_{10}?). In den Cubeben, Früchten von Piper Cubeba, kommt es vor. Man behandelt sie erst mit Aether, presst sie, kocht den Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet die weingeistige Lösung und löst das unreine Cubebin in Wasser, woraus man es mit Kali fällt und dann aus Weingeist umkrystallisirt. — Kleine, farblose Nadeln, in Wasser und kaltem Weingeist wenig, in heissem Weingeist leicht und in Aether etwas löslich; in der Hitze werden sie zersetzt.

§. 1600. Hesperidin. Es kommt in dem weissen schwammigen Theil der Pomeranzen- und Citronenschalen vor. Man kocht diesen mit Wasser aus, sättigt den Auszug mit Kalkmilch und verdunstet zur Trockne; der Rückstand wird mit Weingeist ausgezogen, die Lösung wieder verdunstet und die zurückbleibende Masse mit 20 Theilen Essig behandelt, woraus sich nach 8 Tagen das Hesperidin abscheidet, welches aus Weingeist umkrystallisirt wird. — Weisse, seidenglänzende Nadeln, ohne Geruch und Geschmack, nicht in kaltem Wasser, in 60 Theilen kochendem Wasser, leicht in kochendem Alkohol und nicht in Aether löslich; sie schmelzen in gelinder Hitze und zersetzen sich in höherer Temperatur. Das Hesperidin wird bei anhaltendem Kochen mit Wasser zersetzt. Von Alkalien wird es leicht gelöst; mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine gelbe, allmälig roth werdende Lösung; beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure.

§. 1601. Limonin. Es findet sich in den Kernen der Citronen und Apfelsinen. — Die gereinigten Kerne werden mit Wasser zu einem Brei angestossen und mit Weingeist ausgekocht; aus der heiss filtrirten Lösung setzt sich beim Erkalten das Limonin ab. — Mikroscopische, bitter schmeckende Krystalle, die bei 224° schmelzen, wenig in Wasser, Aether und Ammoniak, leicht in Alkohol, Essigsäure und Kali löslich sind. — Concentrirte Schwefelsäure löst das

Limonin mit rother Farbe; heisse Salpetersäure löst es ohne Zersetzung. — Die weingeistige Lösung giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge.

§. 1602. Laurin ($C_{22}H_{30}O_6$). In den Beeren von Laurus nobilis ist es enthalten. — Aus dem heiss bereiteten weingeistigen Auszug der Lorbeeren setzt sich nach einigen Tagen Laurostearin und beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge Laurin zugleich mit einem Oel ab; man entfernt dieses durch Pressen und reinigt das Laurin durch Umkrystallisiren. Geruch- und geschmacklose Prismen, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und in höherer Temperatur unverändert destillirend.

§. 1603. Ilicin. Es wird aus den Blättern von Ilex aquifolium durch Fällung des wässrigen Auszuges mit basisch essigsaurem Bleioxyd, Verdunsten des Filtrats und Auskochen des Rückstandes mit absolutem Alkohol in braungelben, bitter schmeckenden Krystallen erhalten. — Metallsalze fällen die Lösungen nicht.

§. 1604. Kämpherin. Man stellt es aus der Wurzel von Kämpheria Galanga dar. — Die zerstossene Wurzel wird in einem Deplacirungsapparat mit Aether behandelt, der beim Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand in warmem Weingeist gelöst, aus welcher Lösung bei freiwilligem Verdunsten sich zuerst eine braune Masse, später Krystalle von Kämpherin abscheiden, die man aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Gelbliche Blätter, ohne Geruch und Geschmack, ziemlich in Aether, weniger in Weingeist und kaum in Wasser löslich; sie schmelzen über 100°. — Von concentrirter Essigsäure werden sie in der Wärme gelöst, von Ammoniak wieder gefällt, lösen sich aber im Ueberschuss des Ammoniaks; auch kaustische und kohlensaure Alkalien lösen das Kämpherin. Concentrirte Schwefelsäure färbt es blaugrün.

§. 1605. Liriodendrin. Es kommt in der Wurzelrinde von Liriodendron tulipifera vor. Der wässrige Auszug der Rinde wird verdunstet, das aus der concentrirten Flüssigkeit abgeschiedene Liriodendrin mit verdünnter Kalilauge gewaschen und aus schwachem, kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Farblose Blättchen oder sternförmig vereinigte Nadeln, bitter und aromatisch schmeckend, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, bei 83° schmelzend und zum Theil unzersetzt sublimirend. — Es löst sich nicht in verdünnten Säuren und Alkalien, wird von concentrirter Salpetersäure nicht, aber von concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure zersetzt.

§. 1606. Melampyrin. Der heisse wässrige Auszug der zur anfangenden Blüthezeit gesammelten Melampyrum nemorosum wird zur Syrupsconsistenz verdunstet und stehen gelassen, worauf sich das Melampyrin in Krystallen abscheidet. Sie sind farblos, ohne Geruch und Geschmack, leicht in Wasser, wenig in Alkohol und Aether löslich und die Lösung wird nicht durch Metallsalze gefällt.

§. 1607. Pikrolichenin. Es kommt in Variolaria amara vor und setzt sich aus dem zum Syrup verdunsteten, weingeistigen Auszug nach einiger Zeit in Krystallen ab, die mit etwas kohlensaurem Kali gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt werden. — Farblose Octaeder mit rhombischer Basis, nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und den flüchtigen Oelen löslich, unter 100° schmelzend und sich in höherer Temperatur zersetzend. — Von Salpetersäure und Salzsäure wird das Pikrolichenin nicht zersetzt. — Lässt man das Pikrolichenin mit Ammoniak übergossen in einem verschlossenen Gefässe stehen, so wird es harzig, löst sich dann und bildet eine erst farblose, später röthlich und gelb werdende Lösung, aus der sich nach einiger Zeit gelbe, glänzende Nadeln absetzen; diese Krystalle lösen sich nicht in Alkohol und den Alkalien, entwickeln in der Wärme Ammoniak und schmel-

zen bei 40° zu einer rothen, harzigen Masse. Kali löst das Pikrolichenin mit weinrother Farbe.

§. 1608. Otobit. In dem Fette, welches durch Auspressen der Früchte von Myristica Otoba gewonnen wird, ist ausser Myristin dieser Stoff enthalten. Man verseift das Fett, fällt mit essigsaurer Magnesia myristinsaure Magnesia, zerlegt den Niederschlag mit Salzsäure und löst die Myristinsäure in Weingeist, welcher das Otobit ungelöst lässt. — Es krystallisirt aus heissem Alkohol und Aether in stark glänzenden Prismen, ist geruchlos und geschmacklos, unlöslich in Wasser, schmilzt bei 133° und erstarrt wieder krystallinisch, erhitzt man aber über den Schmelzpunkt, so erstarrt es amorph.

§. 1609. Plumbagin. Der scharfe Bestandtheil der Wurzel von Plumbago europaea. Der verdampfte ätherische Auszug wird mit Wasser ausgekocht und das aus dieser Lösung sich abscheidende Plumbagin aus Aether umkrystallisirt. — Gelbe Nadeln, anfangs heiss, später scharf schmeckend, leicht in Alkohol und Aether, kaum in kaltem, mehr in heissem Wasser löslich, in gelinder Wärme schmelzend und zum Theil unzersetzt sublimirend. — Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen das Plumbagin in der Kälte mit gelber Farbe. Alkalien färben die wässrige Lösung roth, Säuren verwandeln die rothe Farbe in gelb; basisch essigsaures Bleioxyd bringt einen rothen Niederschlag hervor.

§. 1610. Syringin. Es findet sich in den Blättern und den grünen Samenkapseln von Syringa vulgaris. — Man kocht sie mit Wasser aus, fällt mit basisch essigsaurem Bleioxyd und aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff das Blei, verdunstet es dann zur Syrupsconsistenz, vermischt mit Weingeist und bringt die weingeistige Lösung wieder zur Syrupsconsistenz; nach 24 Stunden scheidet sich das Syringin aus. — Süsslich bitter schmeckende Nadeln, die leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich sind, in höherer Temperatur zersetzt werden und mit concentrirter Schwefelsäure eine grüngelbe Lösung bilden.

§. 1611. Taraxacin kommt im Milchsaft von Leontodon Taraxacum vor, den man nach dem Aufkochen und Filtriren an einem warmen Orte der Verdunstung überlässt; die abgeschiedenen Krystalle reinigt man durch Umkrystallisiren aus Weingeist oder Wasser. Sie schmecken bitter, sind leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser löslich, schmelzen in gelinder Hitze, lassen sich aber nicht unzersetzt verflüchtigen.

§. 1612. Scillitin. Es ist in der Meerzwiebel (Scilla maritima) enthalten. Der eingedickte Saft wird mit Weingeist ausgezogen und der beim Verdunsten der weingeistigen Lösung bleibende Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Blei gefällt und aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff das Blei abgeschieden und dann verdunstet. — Farblose, zerreibliche Masse oder lange Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — Es wirkt abführend und brechenerregend.

§. 1613. Lactucin und Lactucon. In dem Milchsaft von Lactuca sativa, L. virosa, L. scariola, der im getrockneten Zustande unter dem Namen Lactucarium officinell ist, kommen beide Stoffe vor. — Das Lactucin wird durch Ausziehen des Lactucariums mit Weingeist und etwas Essigsäure, Fällen des Auszugs nach dem Vermischen mit Wasser mit basisch essigsaurem Bleioxyd, Verdunsten des vom überschüssigen Blei befreiten Filtrats und Auflösung des Rückstandes in Aether aus der ätherischen Lösung in gelblichen Nadeln erhalten; sie lösen sich ziemlich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether, schmecken sehr bitter und schmelzen in der Wärme.

Das Lactucon setzt sich aus dem heissen, weingeistigen Auszuge des Lactucariums in warzigen Krystallen ab, die besonders aus Steinöl gut krystallisiren,

nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen löslich sind, weder Geruch noch Geschmack besitzen, zwischen 150° und 200° schmelzen und bei trockner Destillation viel Essigsäure liefern; im Kohlensäurestrom kann das Lactucon theilweise sublimirt werden.

Die Lösungen des Lactucins und Lactucons werden von Metallsalzen nicht gefällt.

§. 1614. Chlorophyll. Es ist der im ganzen Pflanzenreich verbreitete grüne Farbestoff. Man findet es im Allgemeinen nur in den Pflanzen und Pflanzentheilen, die sich unter Einfluss des Lichtes entwickelt haben und zwar innerhalb der Zellen in Form grüner Körnchen im Zellsaft schwimmend. — Es wird aus den Blättern durch Ausziehen derselben mit Aether, Verdunsten des ätherischen Auszugs und Lösen des Rückstandes in heissem Weingeist dargestellt, woraus sich beim Erkalten Wachs abscheidet, während Chlorophyll in Lösung bleibt; diese Lösung wird wieder eingedampft, der Rückstand in starker Salzsäure gelöst, mit Wasser wieder gefällt, nochmals in Kalilauge gelöst und daraus mit Essigsäure abgeschieden. Wahrscheinlich wird nach dieser Methode schon verändertes Chlorophyll erhalten. — Es ist eine amorphe, dunkelgrüne Masse, die beim Erhitzen nicht schmilzt und über 200° sich zersetzt, nicht in Wasser, aber in Weingeist, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen mit grüner Farbe löslich ist; im Sonnenlicht werden die Lösungen gelb. Von concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure wird das Chlorophyll mit grüner Farbe gelöst, von Wasser wieder gefällt. Salpetersäure färbt es gelb; Alkalien lösen es mit grüner Farbe. Zink entfärbt die salzsaure Lösung des Chlorophylls, aber beim Verdunsten im Wasserbade wird sie wieder grün.

Aehnliche Umänderung wie die alkoholische oder ätherische Chlorophylllösung im Sonnenlichte erleidet, findet auch im Herbste beim Absterben der Blätter statt, wobei die grüne Farbe des Chlorophylls in gelb oder roth übergeht.

Proteinstoffe.

§. 1615. Es sind indifferente, stickstoff- und schwefelhaltige, nicht flüchtige und gewöhnlich nicht krystallisirbare Körper, die sowohl im Thierreich als auch im Pflanzenreich vorkommen. — Meistens tritt derselbe Proteinstoff in zwei isomerischen Modificationen auf, entweder in löslicher oder unlöslicher Form und zur Ueberführung aus jener in diese reichen oft geringfügige Umstände hin, wie Entfernung aus dem Thierorganismus, Erwärmen auf eine 100° nicht erreichende Temperatur u. s. w.

Die Proteinstoffe sind löslich in Alkalien, werden durch Salpetersäure gelb, durch Kochen mit concentrirter Salzsäure bei Luftzutritt violett und durch salpetersaures Quecksilberoxydoxydul (welches salpetrige Säure enthält) roth gefärbt; Chlor scheidet aus ihren Lösungen weisse, chlorhaltige Flocken, Metallsalze bringen Niederschläge hervor, in welche sowohl die Säure als auch Basis eintritt. Mit oxydirenden Substanzen — Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure — behandelt liefern sie Aldehyde der Fettsäurereihe, Acetylaldehyd, Propylaldehyd, Butylaldehyd u. s. w., und die Säuren dieser Reihe, ferner Bittermandelöl und Benzoesäure. Die Proteinstoffe sind äusserst leicht zu Zersetzungen (Fäulniss) geneigt und wirken dabei auf andre Stoffe wie Fermente.

In den verschiedenen Proteinstoffen nahm Mulder eine gemeinschaftliche Atomgruppe, das Protein $\text{Є}_{20}\,\text{Ħ}_{31}\,\text{Ɲ}_5\,O_{12}$, an und durch Verbindung derselben

mit verschiedenen Mengen Schwefel oder Phosphor sollten die natürlich vorkommenden Proteinstoffe entstehen,

z. B. $10(C_{20}H_{31}N_5O_{12}) + SP =$ Eiweiss der Hühnereier $[C_{200}H_{310}N_{50}O_{120} + SP]$,

$10(C_{20}H_{31}N_5O_{12}) + S =$ Fibrin $[C_{200}H_{310}N_{50}O_{120} + S]$.

Aber wie schon aus den Formeln ersichtlich ist, würden in den quantitativen Verhältnissen so geringe Unterschiede stattfinden, dass diese häufig mit den unvermeidlichen Versuchsfehlern zusammenfallen und ausserdem wurde zur Schwefelbestimmung eine Methode angewandt, die sich später als ungenau erwies. —

Zur Darstellung des reinen, schwefelfreien Proteins gab Mulder folgende Vorschrift: Eiweiss sollte in Kali gelöst, und die Lösung, welche Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali enthalte, so lange der Luft ausgesetzt werden, bis auf Zusatz von Essigsäure sich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickele; dann solle man mit Essigsäure ausfällen und den Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether auswaschen; dieser sollte reines Protein sein. —

Liebig und Laskowski wiesen nach, dass dieses Protein noch Schwefel enthalte und es überhaupt nicht gelänge den Proteinstoffen ohne gänzliche Zerstörung den Schwefel zu entziehen. Mulder erklärte später den Schwefel für mechanische Beimengung und die Proteinstoffe für Verbindungen des schwefelfreien Proteins mit (den hypothetischen Verbindungen) Sulfamid und Phosphamid (NH_2S und NH_2P) in verschiedenen Verhältnissen; bei der Behandlung mit Alkalien sollten diese unter Ammoniakentwicklung unterschwefligsaures oder unterphosphorigsaures Alkali bilden und bei Zersetzung mit Säuren sich Schwefel aus der unterschwefligen Säure dem gefällten Protein beimengen. —

So viel scheint erwiesen, dass der Schwefel in zweierlei Form in den Proteinstoffen enthalten ist, denn nur ein Theil desselben lässt sich mit Alkalien in Form von Schwefelkalium ausziehen, der Rest erst durch Schmelzen mit Salpeter nachweisen. —

Ueber die rationelle Zusammensetzung der Proteinstoffe sind wir noch in völliger Unsicherheit und obgleich in neuerer Zeit wieder viele Chemiker sich der Untersuchung derselben zugewandt haben, so ist der Gegenstand doch nur durch einige Streiflichter erleuchtet; die Schwierigkeit der Untersuchung liegt hauptsächlich darin, dass die Proteinstoffe weder krystallisirbar noch unzersetzt flüchtig und deshalb nicht leicht rein darzustellen sind, dass sie ferner mit andern Stoffen selten bestimmte Verbindungen eingehen, dass ihre Zusammensetzung sehr complicirt ist und sie sich endlich leicht zersetzen.

Albumin ($C_{72}H_{112}N_{18}S_2O_{44}$?).

§. 1616. Im löslichen Zustande findet es sich im Eiweiss, Blutserum, Chylus, der Lymphe, Fleischflüssigkeit, und überhaupt den meisten thierischen Flüssigkeiten; bemerkenswerth ist die alkalische Reaction dieser Flüssigkeiten. Eben so allgemein verbreitet ist das Albumin im Pflanzenreich, doch findet es sich hier immer in neutral oder sauer reagirenden Säften. —

Zur Darstellung der löslichen Modification des Albumins verdünnt man Eiweiss mit dem gleichen Vol. Wasser, verdampft bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur wieder bis auf das ursprüngliche Vol., mischt mit einer concentrirten Kalilösung, worauf die Flüssigkeit zu einer durchscheinenden, elastischen Masse erstarrt, wäscht diese nach dem Zerkleinern bei möglichstem Luftabschluss mit kaltem Wasser, so lange dasselbe noch alkalisch abläuft, löst sie darauf in kochendem Wasser oder kochendem Weingeist und fällt mit Essigsäure. — Das lösliche Albumin ist eine durchscheinende, amorphe, geschmacklose Masse, hinterlässt beim Verbrennen kaum Asche, reagirt nicht auf Lackmus und löst sich zum Theil wieder in Wasser; erhitzt man die Lösung auf 59°,5, so wird sie trübe, bei 61° — 63° bilden sich Flocken und in

etwas höherer Temperatur erstarrt die concentrirte Lösung. Die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab. — Das coagulirte Albumin ist weiss, elastisch, röthet Lackmus, wird beim Trocknen gelb und hornartig; in Wasser gelegt schwillt es durch Absorption desselben bedeutend auf, löst sich aber nicht in kaltem Wasser, von kochendem Wasser wird es verändert und theilweise gelöst, mit etwas Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt bildet es eine klare Lösung, die nicht mehr coagulirt. —

Die Albuminlösung wird durch Weingeist gefällt und zwar scheidet starker Weingeist im Ueberschuss zugesetzt das Albumin in unlöslicher Form ab, während es nach der Fällung mit verdünnterem Weingeist sich wieder in Wasser löst; wird nur so viel Weingeist zugefügt, dass die Lösung opalisirend wird, so erstarrt sie nach einiger Zeit, wird jedoch beim Erwärmen wieder flüssig. — Aether scheidet nur wenig Albumin aus der Lösung ab.

Bei trockner Destillation liefert das Albumin Wasser, kohlensaures Ammoniak, Schwefelammonium, empyreumatische Oele u. s. w.

Im trocknen Zustande löst es sich unverändert an der Luft, im feuchten geht es in Fäulniss über, wobei Buttersäure, Valeriansäure und andere Producte entstehen.

Alkalien verhindern das Coaguliren der Albuminlösung beim Erhitzen; eine bis zur schwach alkalischen Reaction mit Alkali vermischte Lösung verhält sich beim Verdunsten in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre wie das Casein, indem sich an der Oberfläche Häute bilden; eine concentrirte Kalilösung macht eine ebenfalls concentrirte Albuminlösung durch Abscheidung von Kaliumalbuminat gallertartig erstarren, beim Kochen bildet sich Schwefelkalium. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt das Albumin unter Wasserstoff- und Ammoniakentwickelung in Leucin, Tyrosin, Buttersäure, Valeriansäure, Oxalsäure u. s. w.

Kohlensaure Alkalien verhindern gleichfalls das Coaguliren der Albuminlösung in höherer Temperatur und digerirt man unlösliches Albumin mit der Lösung eines kohlensauren Alkalis, so wird Kohlensäure ausgetrieben und es bildet sich ein Albuminat.

Baryt, Strontian und Kalk bilden mit dem Albumin unlösliche, beim Trocknen erhärtende Verbindungen.

Die Mineralsäuren fällen aus den Albuminlösungen unlösliches Albumin; verdünnte Schwefelsäure bewirkt die Fällung erst nach einiger Zeit, Salpetersäure sogleich. — Gewöhnliche Phosphorsäure, Essigsäure, Weinsäure und die meisten organischen Säuren im Ueberschuss zugesetzt, bewirken nur das gallertartige Erstarren einer concentrirten Albuminlösung, beim Erwärmen wird sie wieder dünnflüssig und beim Kochen wird kein Albumin gefällt. Wird aber eine Albuminlösung vorher mit Kochsalz oder andern Alkalisalzen gemischt, so bewirken auch die letztgenannten Säuren Fällung, die durch Erhöhung der Temperatur begünstigt wird. — In der Kälte verwandeln Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure das trockne, lösliche Albumin in die unlösliche Modification und lösen diese erst beim Erwärmen.

Die Albuminlösung wird gefällt von Sublimat, basisch essigsaurem Bleioxyd, Kupfervitriol, salpetersaurem Silberoxyd, Alaunlösung, Blutlaugensalz, saurem chromsaurem Kali und Gerbsäure.

Wasserstoffsuperoxyd wird vom Albumin nicht zersetzt.

Das Albumin vereinigt sich mit den Basen (Albuminate).

Kaliverbindung ($C_{72}H_{110}K_2N_{18}S_2O_{44} + 2\,aq.?$). Gallertartige Masse, die sich beim Vermischen von concentrirten Lösungen des Albumins und Kalis bildet; wäscht man sie mit Wasser, so ist sie löslich in kochendem Wasser und Weingeist, wird sie aber erst mit Weingeist und dann mit Wasser gewaschen, so ist sie in kochendem Wasser und Weingeist unlöslich geworden. — Aus der weingeistigen Lösung scheidet Aether die Kaliverbindung im unlöslichen Zustande ab; nach dem Trocknen und Waschen mit Wasser ist sie ein weisses Pulver, dem kochendes Wasser das Kali nicht entzieht.

Natronverbindung ($C_{72}H_{110}Na_2N_{18}S_2O_{44} + 2\,aq.?$). Sie gleicht der Kaliverbindung und wird aus dem Eiweiss oder Serum durch concentrirte Natronlauge abgeschieden. — Im Eiweiss und Serum scheint saures Natronalbuminat ($C_{72}H_{111}NaN_{18}S_2O_{44} + 2\,aq.?$) enthalten zu sein; diese Flüssigkeiten scheiden beim Erhitzen nicht flockiges Albumin ab, sondern werden gallertartig und das Filtrat enthält noch Albumin; vollständige Fällung tritt erst nach dem Ansäuern mit Essigsäure beim Kochen ein.

Barytverbindung ($C_{72}H_{111}BaN_{18}S_2O_{44} + 2\,aq.?$). Weisses, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver.

Zinkverbindung ($C_{72}H_{110}Zn_2N_{18}S_2O_{44} + 2\,aq.?$). Gelbliches, unlösliches Pulver.

Kupferverbindung ($C_{72}H_{110}Cu_2N_{18}S_2O_{44} + 2\,aq.?$). Sie wird aus der Kaliverbindung durch Kupfervitriol gefällt und ist nach dem Trocknen eine grüne, zerreibliche Masse. Eine Verbindung des Kaliumalbuminats mit Kupferalbuminat entsteht beim Auflösen der Kupferverbindung in Kalilauge; beim Verdunsten im Vacuum bleibt eine durchscheinende Masse, die sich wieder vollständig in Wasser löst. — Mit Kalk und Baryt werden ähnliche Doppelverbindungen erhalten.

Bleiverbindung. Weisser Niederschlag, den basisch essigsaures Bleioxyd in einer Albuminlösung hervorbringt.

Silberverbindung ($C_{72}H_{111}AgN_{18}S_2O_{44} + 2\,aq.?$) Weisser, flockiger Niederschlag, am Lichte schwarz werdend.

Quecksilberverbindung. Sie wird als weisser Niederschlag durch Sublimat aus Eiweiss gefällt.

§. 1617. In einigen Theilen des Organismus finden sich dem Albumin sehr nahe verwandte Stoffe; vielleicht sind sie sogar mit dem Albumin identisch und zeigen nur deshalb in einigen Fällen verschiedenes Verhalten, weil sie zugleich mit andern Salzen vom Wasser ausgezogen werden.

Globulin kommt in den Blutkörperchen und in der Krystalllinse vor. — Die durch Behandeln der Krystalllinse mit Wasser erhaltene Lösung wird erst bei 73° trübe und coagulirt erst bei 83°; nach Zusatz von etwas Essigsäure wird sie milchig und coagulirt bei 50°, starker Weingeist bringt einen Niederschlag hervor, der sich beim Kochen mit verdünntem Weingeist zum Theil löst.

Vitellin findet sich im Eigelb und wird in wässriger Lösung erhalten, wenn man Eigelb mit Wasser anrührt und die klare Flüssigkeit abgiesst; diese coagulirt zwischen 73° und 76°. — Das Vitellin soll ein Gemenge von Albumin und Casein sein.

Hämatokrystallin.

§. 1618. In den Blutkörperchen kommt ein Stoff vor, der unter gewissen Bedingungen in Krystallen erhalten werden kann. Schon frü-

her hat man zuweilen das Auftreten von Krystallen wahrgenommen, wenn Blut ausserhalb der Gefässe in Höhlungen des Thierkörpers stagnirte. Diese letzteren, welche man Hämatoidin nannte, sind aber nicht identisch mit dem Hämatokrystallin. — Man lässt Blut gerinnen, presst den zerschnittenen Blutkuchen aus, bringt ihn auf ein Leinwandfilter und wäscht mit etwas Wasser; durch das Filtrat wird eine halbe Stunde Sauerstoff, dann Kohlensäure geleitet, worauf die Ausscheidung der Krystalle, namentlich im Sonnenlichte, sogleich beginnt. — Statt anfangs Sauerstoff, kann man auch Wasserstoff oder Stickoxydul durch die Flüssigkeit leiten, die Ausbeute ist dann aber geringer; auch im zerstreuten Tageslichte erhält man nicht so viele Krystalle, wie im directen Sonnenlicht.

Aus einigen Blutarten scheiden sich die Krystalle erst nach dem Zusatz von Alkohol ab.

Zur Hervorbringung der Krystalle unter dem Mikroscope lässt man den mit Wasser vermischten Blutstropfen einige Zeit mit der Luft in Berührung und haucht ihn dann mehreremal an, um Kohlensäure zuzuführen.

Das Hämatokrystallin aus dem Blute verschiedener Thiere dargestellt, besitzt verschiedene Krystallform und Löslichkeit.

Das tetraedrische ist aus dem Blut der Ratte, der Maus und des Meerschweinchens erhalten; es ist das schwerlöslichste und scheidet sich schon aus der wässrigen Lösung ohne Zusatz von Weingeist ab.

Das prismatische wird aus dem Milzvenenblute der Pferde und Hunde, aus dem Blute der Fische und überhaupt der meisten Thiere erhalten; es ist leicht löslich und muss durch Weingeist abgeschieden werden.

Das hexagonale bildet grosse sechsseitige Tafeln und wird aus dem Blute der Eichhörnchen erhalten; auch dieses muss durch Weingeist gefällt werden.

Das rhomboedrische ist nur aus dem Hamsterblut dargestellt; zur Abscheidung ist Weingeist erforderlich.

Man kennt das Hämatokrystallin noch nicht im vollkommen reinem Zustande, sondern nur gemengt mit morphotischen Bestandtheilen und es ist nicht geglückt diese durch Umkrystallisiren abzuscheiden; lässt man einige Tropfen der Lösung auf einem flachen Schälchen verdunsten, so sind die Krystalle grösser und ausgebildeter als die direct aus dem Blute erhaltenen; grössere Mengen der Lösung zersetzen sich jedoch selbst beim Verdunsten im Vacuum. Beim Verbrennen hinterlässt das Hämatokrystallin (0,7—0,9 pCt.) Asche, die viel Eisen enthält.

Das Hämatokrystallin ist mehr oder weniger roth gefärbt, verändert sich rasch an der Luft, zersetzt sich zwischen 160° und 170°, löst sich in Wasser und die Lösung coagulirt bei 63°,5, wird durch absoluten Alkohol opalisirend, durch Salpetersäure weiss gefällt, aber nicht von Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure gefällt; Essigsäure und Ammoniak lösen es, concentrirtes Kali färbt es gelb, ohne es zu lösen.

Die Lösung des Hämatokrystallins wird von salpetersaurem Silberoxyd opalisirend, von überschüssigem Sublimat und salpetersaurem Quecksilberoxydul weiss, von Kupfervitriol nach einiger Zeit grünlich gefällt. Salpetersaure Quecksilberoxydoxydul färbt sie roth.

Fibrin.

§. 1619. Man hat den Stoff im Blute, der das Gerinnen bewirkt, und den Farbestoff der Muskeln Fibrin genannt. Frisch gelassenes Blut wird heftig geschlagen und das am Glasstabe sich ansetzende Fibrin mit Wasser durchknetet, in einem Leinwandsäckchen in Wasser gehängt, dann getrocknet, zerrieben und mit Weingeist und Aether ausgezogen. — Man lässt das Blut aus der Ader auf das 12 — 15fache Gewicht befeuchtetes Glaubersalz fliessen, bringt die Mischung auf ein Filter und wäscht mit Glaubersalzlösung aus. Diese verhindert das Coaguliren des Fibrins und gestattet die Blutkörperchen auf dem Filter zu sammeln; man vermischt das Filtrat mit Wasser und filtrirt wieder, wenn bei der ersten Filtration einige Blutkörperchen durch das Filter gegangen sein sollten, und setzt endlich so viel Wasser hinzu, dass das Fibrin coagulirt. — Zur Darstellung des Fleischfibrins zerhackt man Fleisch, behandelt es mit kaltem Wasser, löst den Rückstand in Wasser, welches mit 0,1 pCt. Salzsäure versetzt ist, filtrirt und fällt das Filtrat mit Ammoniak; der Niederschlag wird mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen.

Das frisch bereitete Blutfibrin besteht aus weichen, elastischen, durchscheinenden Fäden, die in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind; nach dem Trocknen ist es eine harte, hornartige, gelbliche Masse ohne Geruch und Geschmack. — Bei anhaltendem Kochen mit Wasser entweicht Ammoniak und ein Theil des Fibrins wird verändert und gelöst. Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 150° erhitzt, löst sich das Fibrin vollständig.

Feuchtes Fibrin absorbirt an der Luft Sauerstoff und entwickelt Kohlensäure; es entsteht eine schleimige Flüssigkeit, die nach altem Käse riecht, beim Erhitzen wie eine Albuminlösung coagulirt und überhaupt die Eigenschaften des Albumins zeigt; gleichzeitig bilden sich Schwefelammonium, Buttersäure, Valeriansäure, Leucin und andere Producte; hat die Luft bei der Fäulniss keinen Zutritt, so treten Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Caprinsäure und Ammoniak auf.

Beim Erhitzen schmilzt das Fibrin, zersetzt sich dann und liefert dieselben Producte wie das Albumin.

Fibrin schwillt in Kalilauge bedeutend auf und bildet bei 50° — 60° eine gelbe Lösung, welche die Eigenschaften des Kaliumalbuminats besitzt; die alkalische Reaction kann durch Fibrin zum Verschwinden gebracht werden. Beim Kochen mit Kalilauge entweicht Ammoniak; mit Natronkalk auf 160°—180° erhitzt entwickeln sich Ammoniak und andere Producte und im Rückstande ist eine flüchtige Fettsäure; gegen schmelzendes Kalihydrat verhält es sich wie das Albumin.

Ammoniak wirkt kaum auf das Fibrin ein.

In concentrirter Schwefelsäure quillt es auf und löst sich in der Wärme; von verdünnter wird es nicht gelöst. — Salpetersäure färbt es gelb und löst es in der Wärme. — Concentrirte Salzsäure löst es in der Wärme mit violetter Farbe. In Wasser, welches 0,1 Salzsäure enthält, soll das Blutfibrin unlöslich sein, das Fleischfibrin sich aber, je nach dem Thiere, von welchem es stammt, in grösserer oder geringerer Menge lösen. Beim Kochen und auch auf Zusatz von

Kochsalz und andern Salzen coagulirt diese Lösung; der Niederschlag ist in vielem Wasser löslich.

Concentrirte Essigsäure verwandelt das Fibrin in eine Gallerte, welche leicht in heissem Wasser löslich ist; gewöhnliche Phosphorsäure zeigt dasselbe Verhalten.

Das feuchte, ausgewaschene Fibrin des Venenblutes löst sich in Salpeterlösung; nach dem Kochen mit Wasser oder längerem Verweilen an der Luft ist es unlöslich geworden; das Fibrin des arteriellen Bluts soll unlöslich in Salpeterlösung sein.

Die kalische Fibrinlösung giebt mit Sublimat, Kupfervitriol und Bleizucker Niederschläge; die essigsaure Lösung wird von Blutlaugensalz gefällt. Gerbsäure bringt in beiden Lösungen Niederschläge hervor.

Wasserstoffsuperoxyd wird vom Fibrin zersetzt.

§. 1620. Pflanzenfibrin. Man nennt so den in Alkohol unlöslichen Theil des Klebers. — Der durch Auskneten des Weizenmehls unter Wasser erhaltene Kleber wird nach einander mit verdünntem Weingeist, starkem Weingeist und Aether ausgekocht, dann mit starkem Weingeist, verdünnterem Weingeist und Wasser ausgewaschen, getrocknet, gepulvert und bei 70⁰—80⁰ mit Diastaselösung behandelt, um noch anhängende Stärke zu entfernen. — Im feuchten Zustande verändert sich das Pflanzenfibrin fortwährend und beim Keimen des Getreides verwandelt es sich in Diastase.

§. 1621. Pflanzenleim. Es ist der in Alkohol lösliche Theil des Klebers. — Weizenmehl wird mit Weingeist digerirt, das Filtrat in gelinder Wärme verdunstet und mit Aether der ausgeschiedene Pflanzenleim vom Harz befreit. — Gelblichweisse Masse, nicht in Wasser und Aether, leicht in kochendem Alkohol, in den Alkalien und Säuren löslich. —

Die erhitzte Lösung in verdünntem Ammoniak giebt mit Essigsäure einen dem Albumin gleichenden Niederschlag. Aus der weingeistigen Lösung wird der Pflanzenleim durch Kohlensäure gefällt.

§. 1622. Kleber. In den Getreidearten kommt dieses Gemenge von Pflanzenfibrin und Pflanzenleim vor und bleibt beim Auskneten des Mehls unter Wasser als hellgelbe, elastische Masse zurück. — Von Kalilauge und concentrirter Essigsäure wird der Kleber gelöst, durch Neutralisation dieser Flüssigkeiten wieder gefällt. Wasser, welches eine Spur Salzsäure enthält, nimmt den Kleber langsam auf und die Lösung verhält sich wie eine Albuminlösung.

In Berührung mit Wasser quillt der Kleber auf, entwickelt Kohlensäure, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff und das Wasser wird sauer reagirend und enthält Leucin, Essigsäure und Ammoniak.

Ehe der Kleber in Fäulniss übergegangen ist, kann er Stärke in Dextrin und Zucker verwandeln. Bringt man bei 60⁰ — 70⁰ Stärkekleister einige Stunden mit Mehl oder Kleber zusammen, so wird er dünnflüssig und Dextrin und Zucker befinden sich dann in der Lösung. Schneller geschieht diese Umwandlung des Klebers in ein Ferment, Diastase, beim Keimen der Getreidearten.

Diese Diastase kann aus der gekeimten Gerste, dem Malz, dargestellt

werden, wenn man das gröbliche Pulver mit wenig Wasser bei 25° — 30° zu einem Brei anrührt, auspresst, filtrirt, auf 75° erhitzt, das coagulirte Albumin entfernt, mit absolutem Alkohol fällt, den Niederschlag nochmals in Wasser löst, wieder mit Alkohol fällt und dann in niedriger Temperatur trocknet. — Sie ist eine weisse, amorphe Masse, löslich in Wasser und schwachem Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol; die wässrige Lösung ist neutral, wird aber rasch sauer und ist darauf ohne Einwirkung auf Stärke. In der Siedhitze zersetzt sie sich rasch.

Ein Theil Diastase reicht hin 2000 Thl. Stärke in Dextrin und Zucker zu verwandeln.

Ueber Verwandlung des Klebers in Hefe bei der geistigen Gährung vgl. §. 267.

Casein.

§. 1623. Es kommt in der Milch der Säugethiere vor. — Man verdunstet abgerahmte Milch in gelinder Wärme, zieht den Rückstand mit Aether aus, löst ihn in Wasser, fällt aus der Lösung das Casein mit etwas Weingeist, löst es nochmals in Wasser und fällt wieder mit Weingeist und verdunstet die wässrige Lösung dieses Niederschlags; das so gewonnene Casein enthält noch etwas Milchzucker und feuerbeständige Bestandtheile, ist aber theilweise löslich in Wasser. — Das unlösliche Casein kann man darstellen durch Fällen der Milch mit Salzsäure, Auswaschen des Niederschlags erst mit salzsäurehaltigen, dann mit reinem Wasser und Lösen des aufgequollenen Niederschlags in Wasser von 40°; aus der filtrirten Lösung wird es mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, ausgewaschen und mit Aether von anhängendem Fett befreit. — Das lösliche Casein ist nach dem Trocknen eine amorphe, gelbliche Masse, die sich nicht mehr vollständig in Wasser löst, aus der Lösung durch Kochen nicht gefällt wird, sich aber beim Verdunsten derselben an der Luft in Häuten abscheidet. Das Casein wird durch Weingeist grösstentheils aus der Lösung gefällt; absoluter Alkohol scheidet es in der unlöslichen Modification ab. Säuren fällen es gleichfalls. Sublimat, Bleizucker, basisch essigsaures Bleioxyd, Kupfervitriol, salpetersaures Quecksilberoxydul und Alaun bringen Niederschläge in der Lösung hervor.

In feuchtem Zustande geht das Casein leicht in Fäulniss über, deren Producte die nämlichen, wie bei den übrigen Proteinstoffen sind.

Das unlösliche Casein löst sich in kohlensauren und kaustischen Alkalien und phosphorsaurem Natron und wird durch Säuren aus diesen Lösungen wieder abgeschieden; beim Schmelzen mit Kalihydrat werden Ammoniak und Wasserstoff entwickelt und im Rückstande finden sich Tyrosin, Leucin, Valeriansäure, Oxalsäure, und eine flüchtige, nach Excrementen riechende Säure.

Das unlösliche Casein wird von Kochsalz, Salpeter, Salmiak u. s. w. gelöst und nicht beim Kochen der Lösungen wieder gefällt, beim Abdampfen bilden sich aber Häute an der Oberfläche.

Einige Säuren, wie Essigsäure und Milchsäure, im Ueberschuss zugesetzt lösen den anfangs entstehenden Niederschlag wieder und beim Kochen der Lösung bilden sich Häute an der Oberfläche.

Das noch feuchte Casein löst sich in Wasser, dem eine Spur Salz-

säure zugefügt ist. Die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab.

Der Labmagen des Kalbes macht das lösliche Casein gerinnen; Milch nimmt hiebei eine saure Reaction an, indem zugleich etwas Milchzucker in Milchsäure verwandelt wird; aber bei 50⁰—60⁰ findet die Coagulation auch in einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit statt.

§. 1624. Legumin (Pflanzencasein). Es findet sich in den Erbsen, Bohnen, Linsen, Mandeln u. s. w. — Zerstossene süsse Mandeln digerirt man 3—4 Stunden mit warmem Wasser, presst den Brei zwischen Leinwand aus, filtrirt die ausgepresste Flüssigkeit und fällt mit verdünnter Essigsäure das Legumin, welches man auf einem Filter mit Wasser und Alkohol auswäscht, trocknet, pulvert, mit Aether vom Fett befreit und bei 140⁰ im Vacuum wieder trocknet. — In Alkohol, Aether und kochendem Wasser ist es unlöslich, kaltes Wasser löst es dagegen und beim Erhitzen der Lösung wird es dem Albumin ähnlich in Flocken gefällt; es reagirt sauer. — Der aus den Leguminosen direct mit Wasser dargestellte Auszug ist neutral, coagulirt nicht beim Erhitzen, sondern bedeckt sich beim Abdampfen mit einer Haut; lässt man ihn 24 Stunden stehen, so entsteht ein gelatinöser Niederschlag und die überstehende Flüssigkeit enthält freie Milchsäure.

Die Leguminlösung wird von Säuren gefällt, ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst den Niederschlag wieder. — Von den Alkalien wird das Legumin gelöst. — Viele Metallsalze fällen die Leguminlösung.

Eine concentrirte Leguminlösung wird in 24 Stunden vom Lab coagulirt. — Die Eigenschaften des Legumins sind denen des Caseins so ähnlich, dass viele Chemiker diese Substanzen für identisch halten.

§. 1625. Hornsubstanz. Sie kommt in der Epidermis, dem Epithelium, den Haaren, Federn, Hufen, Klauen, Nägeln, Hörnern, dem Schildpatt u. s. w. vor. — Durch Ausziehen der genannten Gegenstände in fein vertheiltem Zustande mit Wasser, Alkohol und Aether kann man die fremdartigen Beimengungen zum Theil entfernen, die so gereinigte Hornsubstanz hinterlässt jedoch beim Verbrennen Asche. — In der Zusammensetzung unterscheidet sich die Hornsubstanz von den schon abgehandelten Proteinstoffen durch einen weit grösseren Schwefelgehalt (bis 5 pCt. kommen vor).

Beim Erhitzen schmilzt die Hornsubstanz, brennt mit leuchtender Flamme und verbreitet dabei einen eigenthümlichen Geruch.

Mit Wasser im papinianischen Topf gekocht löst sich das Horn allmälig.

Von Ammoniak wird es kaum, von Kali leicht gelöst. Die Lösung ist gelb, giebt mit Säuren einen weissen Niederschlag und entwickelt Schwefelwasserstoff; beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehen unter Wasserstoffentwickelung Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Leucin, Tyrosin u. s. w.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Wärme die Hornsubstanz grösstentheils, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure werden Leucin, Tyrosin u. s. w. gebildet.

Rauchende Salzsäure löst in der Siedehitze das Horn allmälig mit violetter Farbe.

Salpetersäure färbt es gelb und löst es in der Wärme unter Zersetzung.

Von Essigsäure wird die Hornsubstanz nicht gelöst.

Chlor durch heisses Wasser geleitet, in welchem Hornsubstanz vertheilt ist, verändert die Form derselben nicht; nach dem Trocknen fühlt sie sich aber rauh an und ist in Ammoniak löslich.

Salpetersaures Silberoxyd färbt die Hornsubstanz purpurroth oder schwarz, salpetersaures Quecksilberoxydul färbt sie grau.

§. 1626. Fibroin. Die Seide besteht aus einer dem Horn ähnlichen Substanz, die man durch Ausziehen der rohen Seide mit Wasser, Alkohol, Aether und kochender Essigsäure als weisse, biegsame, das Ansehen der Seide besitzende Masse erhält. — Beim Erhitzen verhält sich das Fibroin wie die Hornsubstanz; von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte, von Salzsäure in der Wärme mit brauner Farbe und auch von Salpetersäure unter Zersetzung gelöst. Kalilauge löst das Fibroin, Wasser und Säuren fällen die Lösung.

Die Badeschwämme bestehen aus einem dem Fibroin sehr ähnlichen Stoff, der in Wasser, Weingeist und Aether nicht, dagegen in concentrirten Mineralsäuren und Alkalien löslich ist; mit concentrirterSalzsäure färbt er sich nicht blau.

§. 1627. Schleimstoff. Alle Schleimhäute des Körpers sondern eine dicke, dem Gummischleim ähnliche Flüssigkeit ab, die mit vielem Wasser verdünnt, wenn auch schwierig, sich filtriren lässt. Man kann den Schleimstoff mit starkem Alkohol aus dem filtrirten Secret der Schleimhäute fällen und mit Alkohol und Aether auswaschen; nach dem Trocknen ist er eine weisse, zerreibliche Masse, die beim Erhitzen schmilzt und sich zersetzt und mit Wasser übergossen nur aufquillt, ohne sich zu lösen. — Gelöster Schleimstoff giebt mit Essigsäure einen Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist; Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure fällen ihn gleichfalls, der Niederschlag löst sich aber im Ueberschuss dieser Säuren.

Der von verschiedenen Organen abgesonderte Schleim besitzt nicht immer dieselben Eigenschaften.

Der Schleimstoff scheint keinen Schwefel zu enthalten.

§. 1628. Oxyprotein. Diese Verbindung soll im Blutserum vorkommen und lässt sich aus Horn, Fibrin und der Entzündungskruste (weisse Haut, welche sich auf dem Blutkuchen des Blutes an entzündlichen Krankheiten Leidender bildet) darstellen. — Hornsubstanz wird bei 30° — 40° in sehr verdünnter Kalilauge gelöst, das Filtrat mit Essigsäure bis zur sauern Reaction versetzt und die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit mit überschüssiger Essigsäure gefällt; der weisse Niederschlag wird ausgewaschen und getrocknet. — Nach dem Trocknen wird es selbst beim Kochen mit Wasser nicht gelöst und setzt sich als klebrige Masse an den Wänden des Glases fest; von Alkohol wird es nicht, dagegen von verdünnter Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren gelöst; auch von Kali und Ammoniak wird es aufgenommen und durch Neutralisation mit Säuren wieder abgeschieden.

Trioxyprotein hat man eine Verbindung genannt, die bei anhaltendem Kochen des Albumins oder Fibrins mit Wasser entsteht; aus der eingedampften Lösung soll Alkohol die Ammoniakverbindung des Trioxyproteins fällen, die man in Kali löst und daraus mit Essigsäure das Trioxyprotein fällt. — Die Ammoniakverbindung ist gelblich, spröde, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich; die Lösung giebt mit Metallsalzen Niederschläge.

Proteinschwefelsäure. Trocknes Albumin wird in concentrirte Schwefelsäure getragen, nach 24 Stunden die Lösung in Wasser gegossen und der Nie-

derschlag nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol bei 130⁰ getrocknet. — Weisses, in Alkalien lösliches Pulver.

Proteinchlorid. Chlor wird so lange durch die Lösung einer Proteinsubstanz geleitet, bis der Niederschlag in Kali gelöst und auf Silberblech erhitzt dieses nicht mehr schwärzt; man wäscht ihn darauf mit Wasser und Alkohol aus; bei 100⁰ verliert er Chlor und Sauerstoff.

Xanthoproteinsäure. Gut ausgewaschenes, feuchtes Albumin wird 24 Stunden mit reiner Salpetersäure digerirt und die erhaltene gelbe Substanz anhaltend mit Wasser und Alkohol ausgewaschen. Orangegelbes, in Alkohol, Aether und kaltem Wasser unlösliches, in heissem Wasser schwer lösliches Pulver, das beim Erhitzen ohne Verpuffung verbrennt; es wird von Salpetersäure und Salzsäure mit gelber Farbe, von concentrirter Schwefelsäure in gelinder Wärme mit rother Farbe, von Alkalien, Kalk und Barytwasser mit gelber oder rother Farbe gelöst. — Mit den Basen bildet die Xanthoproteinsäure nicht krystallisirbare Verbindungen, die beim Erhitzen nicht verpuffen.

§. 1629. Chitin. Dieser stickstoffhaltige Körper macht den Hauptbestandtheil der Flügeldecken der Käfer, der Panzer der Crustaceen und des Hautgewebes der Spinnen aus und da er in Wasser, Weingeist, Aether, verdünnten Säuren und concentrirten Alkalien unlöslich ist, so wird er durch Behandlung mit diesen Flüssigkeiten von fremdartigen Substanzen befreit. — Er ist farblos, durchscheinend, löst sich in starker Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure ohne Färbung und wird mit Wasser auf 280⁰ oder mit Kalilauge auf 216⁰ erhitzt nur braun und brüchig, ohne sich zu lösen. Beim Kochen mit verdünnter, Schwefelsäure liefert er Leucin und Tyrosin.

§. 1630. Chlorazol $C_6 H_5 Cl_5 (NO_4)_2 NO_4$, od. $C_4 H_3 Cl_3 N_2 O_8$? Es entsteht zugleich mit einem andern unten beschriebenen Körper bei Einwirkung des Königwassers auf Proteinsubstanzen. — Irgend eine Proteinsubstanz, Eiweiss, Kleber oder Muskelfleisch, wird in rauchender Salpetersäure gelöst, die noch warme Lösung in einer Retorte mit der Hälfte ihres Vol. concentrirter Salzsäure vermischt und der Destillation unterworfen; in der Retorte bildet sich ein gelber zäher Körper und mit den Säuredämpfen gehen weisse Tröpfchen über, welche die Augen heftig reizen; unterbricht man die Operation, wenn in der Retorte der zähe Körper verschwunden ist, so scheidet sich nach und nach auf dem Boden eine klare, syrupartige Flüssigkeit ab, deren Menge durch Zusatz von Wasser vermehrt wird. — Das im Destillat befindliche Oel ist das Chlorazol, welches zur Reinigung mit Wasser destillirt und über Chlorcalcium getrocknet wird. — Es ist ein schwach gelblich gefärbtes, dünnflüssiges Oel, von äusserst heftigem, in geringer Menge nicht unangenehmem Geruch und stark saurer Reaction; das spec. Gew. ist 1,555; in Wasser ist es wenig, in Alkohol leicht löslich. — Es lässt sich mit Wasser, jedoch nicht für sich, unzersetzt destilliren und verpufft in höherer Temperatur. Auf die Haut gebracht wirkt das Chlorazol stark ätzend.

Bei 104⁰ fängt es an unter Auftreten rother Dämpfe zersetzt zu werden; als Hauptproduct dieser Zersetzung tritt ein dem Chlorazol in den äussern Eigenschaften gleichendes Oel auf, das durch Destillation und Auffangen des bei 140⁰ siedenden Theils rein erhalten wird; die empirische Zusammensetzung dieses Oels ist $C_2 H_2 Cl_3 NO_4$, und das spec. Gew. 1,628. —

Der bei Darstellung des Chlorazols in der Retorte bleibende Körper wird wiederholt mit Wasser ausgekocht; er hat dann die Zusammensetzung $C_{12} H_{12} Cl_3 NO_8$ und ist eine klare, an der Luft leicht röthlich werdende, saure Flüssigkeit von Terpentinconsistenz, riecht angenehm dem Bittermandelöl ähnlich, schmeckt bitter, macht auf Papier einen

Fettflecken, löst sich leicht in Alkohol, weniger in Aether, kaum in Wasser, nimmt aber Wasser auf und wird dünnflüssiger; das spec. Gew. ist 1,360. — Beim Erhitzen wird er dünnflüssiger, riecht dabei erst angenehm, später scharf und verkohlt ohne Verpuffung.

Von Kali wird er gelöst, von Säuren wieder gefällt; bei anhaltendem Kochen mit Wasser verliert er Chlor, ebenso beim Kochen mit Salpetersäure, wobei sich Chlorazol entwickelt und ein krystallisirbarer Körper bleibt. Mit Silber geht er eine amorphe Verbindung ein.

Tyrosin $C_9H_{11}NO_6$.

§. 1631. Zugleich mit dem Leucin findet sich das Tyrosin zuweilen in krankhafter Leber, in der Milz, im Pancreas und im pancreatischen Saft und im Harn Kranker, ferner ist es in der Cochenille nachgewiesen und aus den Proteinsubstanzen kann es durch Schmelzen mit Kalihydrat oder Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure dargestellt werden, auch scheint es bei Fäulniss derselben zu entstehen. — Zu einer siedend heissen Mischung von 30 Thl. Wasser und 13 Thl. englischer Schwefelsäure fügt man 5 Thl. Hornspäne, lässt 48 Stunden kochen, sättigt nach dem Verdünnen mit Wasser mit Kalkhydrat und kocht das Filtrat mit etwas Kalkmilch einige Stunden; man dampft jetzt kochend ein, wobei man anhaltend Kohlensäure durchleitet, filtrirt, wenn noch etwa 30 Thl. Flüssigkeit übrig sind und lässt krystallisiren. — Das Tyrosin bildet perlmutter- oder seidenglänzende Nadeln, die in Weingeist und Aether nicht, sehr schwer in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser löslich sind; heisse verdünnte Essigsäure löst nur geringe Mengen, von den stärkeren Säuren und Alkalien wird es aber leichter gelöst. — In der Hitze zersetzt es sich und riecht nach verbranntem Horn. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eigenthümliche Säuren. Verdünnte Salpetersäure verwandelt es in Nitrotyrosin, concentrirte bildet ein gelbes krystallinisches Pulver und Oxalsäure. — Tyrosin giebt beim Vermischen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali eine erst rothe, dann unter Gasentwickelung gelb werdende Lösung und es setzt sich aus derselben ein in Wasser unlöslicher, nach Chlorchinon riechender gelber Körper ab.

Tyrosin färbt sich beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure vorübergehend schön roth und erwärmt man einige Zeit auf 200°, verdünnt mit Wasser und sättigt mit Baryt, so liefert das Filtrat beim Verdunsten ein amorphes, in kaltem Wasser leicht und ein krystallinisches, in kaltem Wasser schwer lösliches Barytsalz. —

Das amorphe Salz scheidet sich beim Abdampfen seiner wässrigen Lösung gallertartig ab, wird durch Eisenchlorid violett gefärbt, löst sich leicht in Essigsäure und Salzsäure und dampft man die essigsaure Lösung zur Trockne, so bleiben nach Ausziehen des essigsauren Baryts mit Weingeist und Wasser kleine Tafeln und Prismen zurück; concentrirte Schwefelsäure löst das Salz unter Schwefelwasserstoffentwickelung; das trockne Salz verliert beim Erhitzen Wasser ohne zu schmelzen, schwärzt sich und entwickelt Ammoniak, Schwefelwasserstoff und etwas Schwefel.

Das krystallinische Barytsalz ist selbst in heissem Wasser wenig löslich, Eisenchlorid färbt diese Lösung auch violett; Mineralsäuren und Essigsäure lösen es leicht und aus der essigsauren Lösung scheiden sich bald harte, krystallinische Körner ab; concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Schwefelwasserstoffentwick-

lung; beim Erhitzen bräunt es sich, verkohlt und riecht dabei nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak.

Das Auftreten der violetten Färbung, wenn Tyrosin mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, mit Baryt gesättigt und mit Eisenchlorid versetzt wird, benutzt man zur Erkennung des Tyrosins.

§. 1632. Nitrotyrosin $C_9H_{10}(NO_4)NO_6$. — Die Silberverbindung wird in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat verdunstet. — Sternförmig gruppirte, mikroscopische, hellgelbe Nadeln, die beim Erhitzen mit Kali verpuffen.

Salpetersaures Nitrotyrosin $C_9H_{10}(NO_4)NO_6, NHO_6$. — Man fügt zu mit Wasser vermischtem Tyrosin tropfenweise Salpetersäure, bis sich alles gelöst hat; nach einiger Zeit oder sogleich beim Rühren setzt sich das salpetersaure Nitrotyrosin als gelbes Krystallpulver ab, das aus heissem Wasser in broncefarbenen Schuppen krystallisirt und auch in kochendem Alkohol etwas löslich ist; die Lösungen sind gelb gefärbt, schmecken bitter und reagiren sauer. — In Ammoniak und Kali löst es sich mit rother Farbe und die meisten Metallsalze bringen in der ammoniakalischen Lösung gefärbte Niederschläge hervor. — Salpetersaures Silberoxyd fällt eine amorphe, gelbe, in der Hitze roth werdende und in Ammoniak und Salpetersäure lösliche Verbindung. Wird aus dieser mit Salzsäure das Silber gefällt und die Lösung verdunstet, so bleiben gelbe Nadeln des salzsauren Nitrotyrosins.

Schwefelsaures Nitrotyrosin schiesst in Krystallen an, wenn eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung des salpetersauren Salzes verdunstet wird.

Leim und Chondrin.

§. 1633. Im thierischen Körper bestehen die verbreitetsten Gewebe aus sogenanntem leimgebendem oder chondringebendem Gewebe; dieses ist für sich in Wasser unlöslich, geht aber bei anhaltendem Kochen mit Wasser, ohne dabei die procentische Zusammensetzung zu ändern, in Leim oder Chondrin über. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser geben Leim: die Knochen, Sehnen, Häute, Zahnknorpel, Hausenblase u. s. w., Chondrin: die permanenten Knorpel, die Faserknorpel, die Knochenknorpel, bevor in ihnen die Erdsalze abgelagert sind und die Cornea.

Chondrin und Leim unterscheiden sich in der Zusammensetzung besonders durch den grösseren Stickstoffgehalt, welcher sich bei letzterem findet.

§. 1634. Leim, Glutin. Zur Darstellung kocht man die möglichst gereinigten leimgebenden Gewebe anhaltend mit Wasser, filtrirt und dampft das Filtrat vorsichtig zur Trockne ab; Zusatz von Säuren beschleunigt die Bildung des Leims. — Im Grossen stellt man den Leim gleichfalls durch anhaltendes Kochen von Knochen, Knorpeln u. s. w. mit Wasser dar. Ist die Lösung so concentrirt, dass ein Tropfen auf einem kalten Blech gallertartig erstarrt, so wird sie heiss

durch Stroh filtrirt und nach dem Erstarren in $^1/_2$ Zoll dicke Scheiben zerschnitten, die man an der Sonne oder in Trockenöfen trocknet. — Der Leim ist eine amorphe, farblose, durchsichtige Masse, ohne Geruch und Geschmack und in vollkommen trocknem Zustande spröde; in der Hitze erweicht er unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs, bläht sich auf, wird braun und riecht nach verbrennendem Horn. Bei trockner Destillation entwickeln sich Wasser, kohlensaures Ammoniak, Cyanammonium, Schwefelammonium, Methylamin, Trimethylamin, Aethylamin, Butylamin, Anilin, Petinin, Pyridin, Picolin, Lutidin, Collidin, die Pyrrolbasen u. andere Producte. In kaltem Wasser ist er unlöslich und quillt auf, in der Wärme löst er sich, und beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer durchsichtigen Gallerte; wird der Leim anhaltend mit Wasser gekocht, so erstarrt er beim Erkalten nicht mehr gallertartig und beim Abdampfen bleibt eine hygroscopische, extractartige Masse. In Alkohol und Aether ist er unlöslich.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Leim unter Zersetzung; beim Kochen mit verdünnter Säure entstehen Glycocoll, Leucin und andere Producte. — Salpetersäure zersetzt den Leim namentlich in der Wärme. — Concentrirte Essigsäure löst den in Wasser aufgequollenen Leim, die Lösung bildet aber keine Gallerte.

Bei anhaltendem Kochen mit Kalilauge und bei vorsichtigem Schmelzen mit Kalihydrat bilden sich Glycocoll, Leucin und andere Producte.

Der Leim liefert bei Destillation mit Braunstein oder chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure dieselben Producte, welche bei gleicher Behandlung aus den Proteinsubstanzen entstehen.

Chlor bildet in der Leimlösung einen gallertartigen Niederschlag und eine schaumige Masse, die an die Oberfläche der Flüssigkeit steigt; letztere ist nach dem Trocknen erst bei 30°—40°, dann bei 100° eine rein weisse Masse.

Die Glutinlösung wird, ausser von Gerbsäure, von keiner Säure gefällt, auch Alkalien bringen keinen Niederschlag hervor.

Glutinlösung wird nicht gefällt von Alaunlösung, wird noch Kali hinzugefügt, so entsteht ein Niederschlag. — Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd fällt die Glutinlösung in der Kochhitze, oder wenn die Eisenlösung mit so viel Ammoniak vermischt wurde, dass sie dunkelroth erscheint. —

Gelbes und rothes Blutlaugensalz, neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd bringen keinen Niederschlag hervor. — Sublimat trübt die heisse Leimlösung und ein Ueberschuss desselben erzeugt eine weisse Fällung. Goldchlorid und salpetersaures Silberoxyd werden im Sonnenlichte von der Leimlösung theilweise reducirt.

§. 1635. **Chondrin.** Aus dem chondringebenden Gewebe (§. 1633) stellt man es durch anhaltendes Kochen mit Wasser dar. — Von dem Leim, mit dem das Chondrin in seinen physikalischen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit besitzt, unterscheidet es sich durch sein chemisches Verhalten. —

Essigsäure fällt die Chondrinlösung und ein Ueberschuss der Säure löst den Niederschlag nicht wieder; die übrigen Säuren bringen ebenfalls

Fällungen hervor, die aber im geringsten Ueberschuss des Fällungsmittels häufig wieder löslich sind.

Alaun, schwefelsaure Thonerde, schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenoxyd, Eisenchlorid, neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd, Kupfervitriol, salpetersaures Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd fällen die Chondrinlösung und meistens löst ein Ueberschuss des Fällungsmittels den Niederschlag wieder; Sublimat bringt dagegen kaum eine Trübung hervor.

§. 1636. Hämatin. Die rothe Farbe des Blutes rührt von diesem Stoffe her, der sich in den Blutkörperchen im gelösten Zustande befindet. — Frisches Blut wird mit einer concentrirten Glaubersalzlösung vermischt und filtrirt, worauf man die auf dem Filter bleibenden Blutkörperchen so lange mit einer Mischung von Weingeist und etwas Schwefelsäure auskocht, als diese sich noch roth färbt; man setzt zur weingeistigen Lösung kohlensaures Ammoniak, filtrirt nach einiger Zeit und verdunstet das Filtrat, woraus sich das Hämatin in dem Maasse abscheidet, als das Ammoniak entweicht; der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und mit Aether gewaschen. — Man erhält so eine röthlich-schwarze, etwas glänzende Masse, die in der Hitze ohne zu schmelzen sich zersetzt, in Wasser, Alkohol und Aether sich nicht löst, aber von beiden ersteren mit blutrother Farbe aufgenommen wird, wenn man geringe Mengen eines Alkalis zufügt. — Von verdünnter Schwefelsäure und von Salzsäure wird das Hämatin nicht gelöst, dagegen von Weingeist, welchem man diese Säuren zugesetzt hat; concentrirte Salpetersäure löst es unter Entwickelung rother Dämpfe. — Chlor zersetzt das in Wasser vertheilte Hämatin unter Bildung weisser Flocken.

Wird fein zerriebenes Hämatin mit concentrirter Schwefelsäure mehrere Tage stehen gelassen, so entwickelt sich beim Verdünnen mit Wasser Wasserstoffgas und die filtrirte, hellrothe Flüssigkeit enthält Eisenoxydul.

Das Hämatin enthält Stickstoff und über 6 pCt. Eisen.

§. 1637. Gallenfarbstoffe. In den Leberzellen finden sich braune und grüne Farbstoffe, die namentlich durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure, mit welcher sie sich erst grün, dann blau, violett, roth und zuletzt gelb färben, ausgezeichnet sind.

Das Gallenbraun kann man vortheilhaft aus Gallensteinen darstellen, die häufig sehr reich daran sind; man erschöpft dieselben in der Siedhitze mit Wasser, Aether und verdünnter Salzsäure, löst den Rückstand in verdünnter Sodalösung und fällt mit Salzsäure daraus das Gallenbraun; die Luft ist möglichst abzuhalten, da der Sauerstoff zersetzend auf das gelöste Gallenbraun einwirkt. Es ist ein brauner, amorpher, flockiger Niederschlag, nach dem Trocknen eine zusammenhängende Masse, in kochendem Wasser kaum löslich und ist dieses kalkhaltig, ganz unlöslich; von kochendem Alkohol wird es etwas, von heisser, verdünnter Salzsäure in geringer Menge mit blauvioletter Farbe gelöst. Kaustische und kohlensaure Alkalien lösen es mit gelbbrauner Farbe, in der ammoniakalischen Lösung bringen Chlorbarium und Chlorcalcium braune Niederschläge hervor. Die sehr verdünnte Lösung in weingeistigem Kali wird durch Salzsäure grün, durch Salpetersäure blau gefärbt und mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure tritt der oben erwähnte Farbenwechsel ein. — In der Hitze zersetzt sich das Gallenbraun ohne zu schmelzen. — Es ist stickstoffhaltig.

Gallengrün. Im reinen Zustande erhält man es aus einer Lösung des Gallenbrauns in kohlensaurem Natron, wenn man dieselbe so lange der Luft aussetzt, als noch Sauerstoff absorbirt wird. — Das dadurch gebil-

dete Gallengrün wird mit Salzsäure aus der schön grün gefärbten Lösung als grüner, flockiger Niederschlag gefällt, der nach dem Trocknen fast schwarz ist, aber ein grünes Pulver giebt.

In kochendem Wasser ist das Gallengrün kaum, in Aether nicht, in Alkohol mit grüner Farbe löslich; kaustische und kohlensaure Alkalien lösen es mit grüner Farbe, Säuren fällen es wieder, salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure bringt in den Lösungen den Farbenwechsel von blau in violett, roth und gelb hervor. — Das Gallengrün schmilzt nicht in der Hitze. — Es ist stickstoffhaltig.

§. 1638. Verschiedene Farbstoffe, die man Uroxanthin, Uroglaucin, Urrhodin, Uroerythrin, Melanurin und braunen Harnfarbestoff genannt hat, finden sich im Harne, sind aber bis jetzt noch sehr wenig untersucht. Zuweilen scheidet sich aus Harn nach Zusatz von rauchender Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure ein tiefblauer Schaum oder dünnes blaues Häutchen ab, das nach dem Waschen und Trocknen ein tiefblaues Pulver mit kupferrothem Strich ist; es ist in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, löst sich in kochendem Alkohol und Aether mit blauer Farbe, sublimirt bei 280° grösstentheils unzersetzt in purpurfarbenen Prismen, die sich von sublimirtem Indigo nicht unterscheiden lassen. — Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit blauer Farbe gelöst, von Chlor und Salpetersäure zersetzt; bei Gegenwart von Alkalien wird es durch reducirende Substanzen entfärbt, durch Salzsäure aus den alkalischen Lösungen wieder abgeschieden.

Ophthalmomelanin hat man den auf der Choroidea des Auges abgelagerten schwarzen Farbestoff genannt, den man durch Auskneten der Choroidea in einem leinenen Beutel unter Wasser und Auswaschen der aufgeschlämmten Masse mit Wasser, Alkohol und Aether erhält. — Er ist eine schwarze zerreibliche Masse, die in Wasser, Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen und verdünnten Säuren unlöslich, in Kali unvollkommen löslich ist und beim Erhitzen nicht schmilzt.

Thierische Gewebe und Säfte.

§. 1639. Knochen. Sie bestehen im Wesentlichen aus phosphorsaurem Kalk und leimgebendem Gewebe. Durch Glühen kann man die organische Substanz zerstören und es bleibt die anorganische in Gestalt des Knochens zurück. Werden die Knochen so lange mit verdünnter Salzsäure behandelt, als diese noch mit Ammoniak eine Trübung giebt, so bleibt das leimgebende Gewebe in Form des Knochens zurück. —

Die Menge der organischen Substanz in den Knochen beträgt etwa zwischen 31 und 38 pCt. und hängt ab von dem Alter des Thieres, bei jungen Thieren finden sich geringere Mengen der anorganischen Bestandtheile, als bei alten; ferner enthalten die schwammigen Knochen mehr organische Materie, als die compacten; in Knochenkrankheiten wird das Verhältniss häufig bedeutend verändert, so dass der Gehalt an anorganischen Bestandtheilen bei Knochenerweichung auf 28 pCt. fallen kann.

Die anorganische Substanz der Knochen besteht, wie schon angegeben ist, im Wesentlichen aus phosphorsaurem Kalk, ausserdem kommen phosphorsaure Magnesia, kohlensaurer Kalk und Magnesia und Fluorcalcium vor; im Zahnschmelz und in fossilen Knochen ist der Gehalt an Fluorcalcium bedeutend grösser, als in den gewöhnlichen Knochen und steigt bis auf 15 pCt.

Die Knorpel enthalten nur geringe Mengen anorganischer Stoffe, 3—6 pCt. und die organische Substanz liefert beim Kochen mit Wasser nicht Leim, wie die organische Substanz der Knochen, sondern Chondrin; vgl. §. 1633.

§. 1640. Muskeln, Fleisch. Man erkennt darin mikroscopische Fäserchen, die zu Bündeln vereinigt sind und von welchen eine grosse Menge den ganzen Muskel zusammensetzen; die Bündel sind mit Zellgewebescheiden umgeben und zwischen den Fasern verzweigen sich Nerven und Blutgefässe. — Das Fleisch enthält 77 pCt. Wasser. Die eigentlichen Muskelfasern bestehen aus einem dem Blutfibrin ähnlichen Stoff, der in Wasser unlöslich ist, sich in demselben aber mehr oder weniger vollständig löst, wenn 0,1 pCt. Salzsäure zugesetzt wird; vergl. §. 1619. Die das Fleisch durchtränkende Flüssigkeit, die Fleischflüssigkeit, reagirt von freier Milchsäure sauer, und enthält Albumin, Kreatin, Kreatinin, Inosinsäure, Inosit und von anorganischen Bestandtheilen vorzüglich Kalisalze und Phosphate, in geringer Menge dagegen Natronsalze und Chlorverbindungen. Im Safte der Lunge hat man Inosit, Harnsäure, Taurin und Leucin gefunden.

§. 1641. Nerven. Sie bestehen aus einer leimgebenden Scheide, welche Primitivfasern einschliesst. Diese sind Röhren, deren Wand in kochendem Wasser und Essigsäure unlöslich und deren Inhalt eine Proteinsubstanz ist; der Inhalt der dunkelrandigen Fasern des Gehirns und Rückenmarks und der Nerven, das Nervenmark, ist im Leben zähflüssig, gerinnt aber nach dem Tode. — Die Nerven sind reich an Phosphaten.

§. 1642. Speichel. Er ist ein Gemenge der Absonderungen der Speicheldrüsen und des Mundschleimes, und erscheint als farblose, etwas trübe, schwach alkalische Flüssigkeit, die ziemlich zäh und fadenziehend und ohne Geruch und Geschmack ist; unter dem Mikroscop lässt sie Plattenepithelium und Schleimkörperchen erkennen. — Im Speichel soll ein besonderer Stoff, das Ptyalin, in Verbindung mit Alkalien und Kalk enthalten sein; er wird durch Essigsäure gefällt, ist im Ueberschuss der Essigsäure löslich, aber in reinem Wasser schwer löslich. — Der Gehalt des Speichels an festen Stoffen beträgt etwa 1 pCt. und unter diesen sind Leucin und Sulfocyankalium bemerkenswerth. Das Gemenge des Mundschleims mit dem Secret der Speicheldrüse, aber nicht diese Flüssigkeiten für sich, besitzt die Eigenschaft Stärke in Zucker überzuführen.

§. 1643. Magensaft. Die Flüssigkeit, welche sich im Magen ansammelt, wenn Speisen in denselben gelangen, ist klar, dünnflüssig, von schwachem eigenthümlichem Geruch und salzig-säuerlichem Geschmack; sie reagirt sauer, wird beim Kochen nicht getrübt und hält sich lange Zeit unzersetzt; sie enthält freie Salzsäure und Milchsäure, Chlornatrium und Chlorcalcium und in geringer Menge Chlormagnesium und phosphorsauren Kalk. — Der Magensaft löst die Proteinsubstanzen auf und modificirt sie; auf die stickstofffreien Nahrungsmittel scheint er ohne Einfluss zu sein.

§. 1644. Pankreatische Saft. Er ist eine farblose, klare, nur wenig fadenziehende Flüssigkeit, von alkalischer Reaction und etwa 1,5 p. C. feste Bestandtheile enthaltend; beim Erhitzen oder auf Zusatz von Säuren oder Alkohol wird eine Proteinsubstanz aber nur unvollständig abgeschieden, ausserdem enthält er Leucin, und wahrscheinlich auch Tyrosin, Spuren von Fett und Salze. — Der pancreatische Saft vermag die Stärke in Zucker zu verwandeln.

§. 1645. Galle. Die von der Leber abgesonderte Flüssigkeit ist schleimig und fadenziehend, von grüner oder brauner Farbe, von bittersüssem Geschmack und eigenthümlichem Geruch; sie reagirt gewöhnlich schwach alkalisch, zuweilen neutral. In der Galle sind etwa 30 p. C. Wasser enthalten; die organischen Bestandtheile sind glycocholsaures und taurocholsaures Natron, Gallenfarbstoffe, Gallenschleim, Cholesterin, Fette und fettsaure Alkalien, Chlornatrium, etwas phosphorsaures und kohlensaures Natron, phosphorsaure Kalk- und Talkerde und geringe Mengen Eisen und Mangan. — Die Galle der pflanzenfressenden Säugethiere enthalten fast nur Natronsalze, während in der der Seefische fast nur Kalisalze vorkommen.

In der Gallenblase, seltener in den Gallengängen findet man zuweilen Concremente, die sogenannten Gallensteine, welche in der Regel sehr reich an Cholesterin sind, weniger häufig findet man Gallensteine, die nur Gallenfarbstoff und Kalk, oder vorzugsweise kohlensauren und phosphorsauren Kalk enthalten.

Ueber die Verrichtungen der Galle im Organismus ist man noch im Unklaren; vielleicht findet in der Leber die Bildung der Blutkörperchen statt und die Galle tritt dann bei dieser Bildung als Nebenproduct auf.

§. 1646. Darmsaft. Er wird im Dünndarm von den Lieberkühnschen Drüsen, im Colon von den Dickdarmfollikeln abgeschieden; er verwandelt Stärke in Zucker und wirkt wie der Magensaft auf die Proteinkörper verdauend.

§. 1647. Blut. Es ist eine etwas zähe rothe Flüssigkeit in dünnen Lagen durchscheinend und schwerer als Wasser; aus dem Kreislaufe, entfernt wird sie zäher, gallertartig und trennt sich in eine dichte, rothe Masse — Blutkuchen — und eine klare, schwach gelbliche Flüssigkeit — Serum. — Unter dem Mikroscope kann man im Blute kleine, runde oder ovale Blutkörperchen, aus farbloser Umhüllungsmembran und rothem Inhalte bestehend, dann farblose Blutkörperchen, sogenannte Lymphkörperchen und endlich im geschlagenen Blute noch Fettbläschen wahrnehmen.

An den Blutkörperchen bemerkt man die Neigung sich zu senken und zwar hängt die Schnelligkeit, mit welcher dieses geschieht, nicht von dem spec. Gew. der Blutkörperchen und des Serums allein ab; denn vergrössert man das spec. Gew. des Letzteren z. B. durch Zusatz von Zucker, so wird das Senkungsvermögen vermehrt. Es scheint vielmehr eine bedeutende Differenz in dem spec. Gew. des Serums und der die Blutkörperchen erfüllenden Flüssigkeit das Senkungsvermögen zu vermehren, weil alsdann, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, lebhafte Diffusionsströme zwischen beiden eintreten, welche die Blutkörperchen mit einander in Berührung bringen und veranlassen, dass dieselben geldrollenförmig aneinander kleben und in dieser Form als grössere Massen schneller zu Boden sinken. — Die Färbung des Blutes, welche durch die Blutkörperchen bewirkt wird, scheint nicht mit einem grösseren oder geringeren Hämatingehalte, sondern vielmehr mit der Form derselben im Zusammenhange zu stehen; das Blut färbt sich beim Vermischen mit Wasser dunkler, indem dann die Blutkörperchen eine sphärische Form annehmen, durch Zusatz von neutralen Salzen, Zuckerwasser u. s. w. heller, weil dann die Zellen concaven Spiegeln gleichen.

Auch durch Gase, Sauerstoff, Kohlensäure u. s. w. wird die Form der Blutkörperchen und damit die Farbe des Blutes verändert.

Aus welchem Stoffe die Hüllenmembran der Blutkörperchen besteht, ist noch unbekannt; wahrscheinlich hat sie nicht immer dieselbe Zusammensetzung, denn ihr Verhalten gegen verschiedene Reagentien, Aether, Säuren, Alkalien u. s. w. ist nicht immer dasselbe. In den Blutkörperchen finden sich noch Fette, Extractivstoffe, das Hämatin, (Hämatokrystallin), Erdphosphate und Chloralkalien; die Gase des Blutes sind namentlich in den Blutkörperchen enthalten.

Bei dem zweiten Hauptbestandtheil des Blutes, dem Fibrin, ist besonders die Zeit der Gerinnung bemerkenswerth: Das Fibrin gerinnt schneller, wenn man das Blut bewegt oder der Luft oder dem Sauerstoff Zutritt gestattet, oder kleine Mengen Wasser zumischt; langsamer bei Zusatz von Eiweiss, Zucker und ähnlicher indifferenter Stoffe. Die Consistenz des sich bildenden Blutkuchens ist abhängig von der Form des Gefässes; so entsteht in flachen Gefässen immer ein weicheres Coagulum als in hohen und engen; da ferner die Fibrintheilchen in um so engere Berührung kommen, je weniger Blutkörperchen dazwischen gelagert sind, so ist der obere, an Blutkörperchen ärmere Theil des Blutkuchens dichter als der untere; Zusatz grosser Mengen Wasser zum Blut vermindert die Consistenz des Blutkuchens. In manchen Krankheiten setzen sich aus dem Blut ungefärbte Blutkuchen ab, die man Entzündungskrusten genannt hat; diese sind

aber nicht charakteristisch für bestimmte Krankheiten, sondern bilden sich dann immer, wenn die Blutkörperchen sich schon vor der Gerinnung des Fibrins gesenkt haben und nicht mehr von demselben eingeschlossen werden; künstlich kann man deshalb aus jedem Blute durch Zusatz von Substanzen, die das Sinken der Blutkörperchen beschleunigen, eine solche Entzündungskruste darstellen.

Im Blutserum ist von grösster Wichtigkeit das Albumin; ausserdem hat man darin Fett, Cholesterin, Zucker, Harnstoff, Harnsäure und Hippursäure nachgewiesen.

§. 1648. Chylus. Er ist die bei der Verdauung aus den Nahrungsmitteln gebildete und in den Chylusgefässen befindliche Flüssigkeit. Der Chylus ist gelblichweiss, opalisirend, schwach alkalisch reagirend, gerinnt nach einiger Zeit gleich dem Blute, bildet aber ein weit weicheres Coagulum unter dem Mikroscop bemerkt man feine Körnchen, die von einer Proteinhülle umgebene Fettkügelchen zu sein scheinen, denn nach dem Zusatz eines Alkali's fliessen sie zu Fetttröpfchen zusammen. — Im Serum des Chylus sind Natronalbuminat, milchsaure und fettsaure Alkalien und Chloralkalien enthalten.

§. 1649. Lymphe. Die in den Lymphgefässen befindliche Flüssigkeit, welche aus dem durch die Metamorphose der verschiedenen Organe gebildeten Saft vermischt mit Blutserum besteht, hat man so genannt; die Natur derselben muss verschieden sein je nach der Menge des beigemischten Blutserums und nach dem Organ, deren Umwandlungsproducte sie enthält. — Die Lymphe ist farblos oder gelblich, durchsichtig oder opalisirend, reagirt gewöhnlich alkalisch, gerinnt nach einiger Zeit und lässt unter dem Mikroscop Fetttröpfchen und Lymphkörperchen (farblose Blutkörperchen) erkennen.

§. 1650. Milch. Sie ist das Absonderungsproduct der Brustdrüse der Säugethiere. Ihre Farbe ist weiss oder bläulichweiss und unter dem Mikroscop erscheint sie als klare Flüssigkeit, in welcher wie in einer Emulsion Fettkügelchen, die sogenannten Milchkügelchen, suspendirt sind; die Hüllenmembran dieser Kügelchen kann man durch sehr verdünnte Essigsäure sichtbar machen, wodurch sie vielfach verzerrt erscheinen; Kali löst diese Hüllenmembran und beim Schütteln mit Aether kann jetzt der Milch das Fett entzogen werden, während vor Zusatz des Kali's Aether nur geringe Mengen Fett aufnimmt. Ausser diesem Fette (Butter) enthält die Milch noch in Lösung Casein, Milchzucker, Extractivstoffe und die dem Organismus unentbehrlichen Salze, namentlich Erdphosphate. Im frischen Zustande reagirt die Milch des Weibes neutral oder alkalisch, wird aber nach einiger Zeit durch Uebergang des Milchzuckers in Milchsäure sauer und dann durch Gerinnung des Caseins fest; die Milch der Pflanzenfresser soll im frischen Zustande zuweilen, die der Fleischfresser immer sauer reagiren, auch bei dieser tritt bald Gerinnung ein.

Unmittelbar nach der Geburt wird eine von der spätern etwas verschiedene Milch abgesondert, die man Colostrum nennt; sie ist trübe, gelblich, von schleimiger Consistenz und stark alkalischer Reaction, ist reicher an Salzen als gewöhnliche Milch und die Butterkügelchen sind häufig zu grösseren Kugeln (Colostrumkörpern) zusammengeklebt; sie enthält häufig Eiweiss.

§. 1651. Harn. Diese von den Nieren ausgeschiedene Flüssigkeit entfernt aus dem Organismus sowohl die zur Metamorphose unbrauchbar gewordenen, als auch die dem Thierkörper zugeführten, den thierischen Functionen unzuträglichen, auflöslichen Stoffe. — Der Harn der Menschen und fleischfressenden Thiere zeigt grosse Uebereinstimmung, während beide vom Harn der Pflanzenfresser sehr verschieden sind. — Der Harn der Menschen ist im frischen Zustande meist sauer, klar, gelblich gefärbt, von bitterlich-salzigem Geschmack und eigenthümlichem, etwas aromatischem Geruch; er ist reich an Harnstoff und Phosphaten. Der Harn der Pflanzenfresser ist trübe, stark alkalisch, in der Regel

reich an Hippursäure und kohlensauren Alkalien, arm an phosphorsauren Alkalien.

Unter dem Mikroscop entdeckt man in dem Harn weniger morphotische Bestandtheile, als in den anderen thierischen Flüssigkeiten; fast immer findet man Plattenepithelien der Harnblase und Harnwege, ferner Schleimkörperchen und im krankhaften Harn, namentlich in der Brightschen Krankheit, schlauchförmige oder cylindrische Röhren (Epithelialüberzug der Bellinischen Röhren), Blutkörperchen und Faserstoff. Der faule Harn enthält immer Infusorien. — In den Harnsedimenten bemerkt man namentlich amorphes harnsaures Natron, kugliges harnsaures Ammoniak, prismatische Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia und octaedrische Krystalle von oxalsaurem Kalk.

Im Harn gelöst finden sich Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Kreatin, Kreatinin, Extractivstoffe, Farbstoffe, oxalsaurer Kalk, phosphorsaure Alkalien, Erdphosphate, Chloralkalien u. s. w. — Seltnere Bestandtheile des Harns sind Allantoin (im Kälberharn), Zucker, Albumin, Cystin, harnige Säure, Tyrosin, Leucin, Gallensäuren, Gallenfarbstoffe u. s. w.

Im Mittel enthält der normale Menschenharn 933 Wasser, 30 Harnstoff, 1 Harnsäure, 18,5 Salze und 17,5 andere Bestandtheile.

Die saure Reaction rührt in den meisten Fällen von saurem phosphorsaurem Natron, zuweilen auch von freien Säuren (Hippursäure) her. Bei normalem Harne nimmt die saure Reaction durch Umwandlung des Farbestoffs an der Luft in Essigsäure oder Milchsäure zu; als Ferment tritt bei dieser Zersetzung der Schleim auf und man kann daher diese Gährung wie durch Abfiltriren des Schleims, Aufkochen des Harns oder Zusatz von Alkohol verhindern; im Zusammenhange mit der Zunahme der sauren Reaction steht die Ausscheidung des gewöhnlichsten Harnsediments, des sauren harnsauren Natrons. — Nach 2—3 Wochen hat die Bildung der freien Säuren ihren höchsten Grad erreicht, sie verschwindet allmälig wieder und nach 6—8 Wochen tritt alkalische Reaction ein, der Harn fängt an zu stinken, unter dem Mikroscop bemerkt man Infusorien oder Pilze und im Sedimente phosphorsaure Ammoniak-Magnesia und harnsaures Ammoniak. — In einer Temperatur über 20° oder in unreinen Gefässen tritt die alkalische Reaction häufig schon viel früher als in 6—8 Wochen ein, ja in pathologischen Zuständen kann der Harn schon in der Blase selbst alkalisch reagirend werden.

Die Stoffe, welche nicht zur Nahrung dienen und die mit den Materien des Thierkörpers keine unlöslichen Verbindungen eingehen, findet man in der Regel kurze Zeit, nachdem sie in den Körper eingeführt wurden, im Harne wieder, es sind dieses Salpeter, Borax, Jodkalium, kohlensaure Alkalien u. a.; Schwefelalkalien treten im Harne als schwefelsaure Salze auf. — Einige, wie Jodkalium, kann man schon nach 4—10 Minuten im Harne nachweisen. Die meisten organischen Säuren findet man unverändert im Harne wieder, z. B. Oxalsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Gallussäure, Camphorsäure, Anissäure u. a.; aber Gerbsäure verwandelt sich in Gallussäure, Benzoesäure und Zimmtsäure gehen in Hippursäure über, die Nitrobenzoesäure tritt als Nitrohippursäure, die Salicylsäure als Salicylursäure im Harn auf.

Nach dem Genuss neutraler pflanzensaurer Alkalien findet man im Harn kohlensaure Alkalien.

Chinin kann im Harn wieder nachgewiesen werden; Salicin verwandelt sich in salicylige Säure. Viele Farbstoffe und riechende Stoffe findet man unverändert im Harne wieder.

§. 1652. **Darminhalt und Excremente.** In den ersten Theilen des Darmes, im Duodenum und Iejunum ist der Inhalt von noch beigemengtem Magensafte sauer reagirend und erst im Dickdarm wird die alkalisch Reaction des Darmsaftes überwiegend. — Unter den löslichen Bestandtheilen des

Darminhalts findet man häufig Zucker, dann geringe Mengen in der Hitze gerinnbarer Proteinsubstanzen, Fett und Gallenbestandtheile. Was letztere anbetrifft, so findet man sie, je weiter man in den Darmkanal hinabsteigt, immer mehr in der Art zersetzt, wie es z. B. durch Säuren geschieht. In der Nähe des Duodenums wird zuweilen noch unzersetzte Galle angetroffen, dann tritt Zerlegung in Glycin, Taurin und Cholsäure ein, letztere wird weiter verändert in Choloidinsäure und endlich in Dyslysin; ebenfalls findet Zersetzung des Gallenpigments im Darme statt; das Taurin lässt sich aber noch in den Excrementen nachweisen. — Die unlöslichen Bestandtheile des Darminhalts bestehen wesentlich aus unverdaulichen und unverdauten Speiseresten, wie Fett, Stärkemehlkörnern, Muskelfasern, Knochenresten und namentlich Cellulose, welche allen organischen Lösungsmitteln unzugänglich ist; unter dem Mikroscope kann man noch Chlorophyll und unveränderte Spiralgefässe u. s. w. entdecken.

Die Beschaffenheit der Excremente versteht sich nach der eben erwähnten Zusammensetzung des Darminhaltes von selbst. — In den Excrementen der Säuglinge findet man viel Fett und Casein. — Lösliche Salze sind in der Asche der Excremente nur in geringer Menge enthalten.

Inhalt.

	Seite.
Absynthin	815.
Acetal	182.
Acetamid	165.
Acetin	304.
Aceton	155.
Acetonin	157.
Acetonitril	137.
Acetyl	147.
Acetylaldehyd	147.
Acetylbromür	165.
Acetylchlorür	165.
Acetylgruppe	147.
Acetylsäure	158.
Achilleasäure	726.
Aconitin	793.
Aconitsäure	381.
Acrolein	307.
Acrylsäure	308.
Adipinsäure	347.
Aepfelsäure	352.
Aequivalentgewichte	1.
Aequivalentzahlen	2.
Aesculetin	684.
Aesculin	684.
Aethal	392.
Aether	183.
Aether anaestheticus	212.
Aethertheorieen	184.
Aethionsäure	172.
Aethyl	166, 174.
Aethylalkohol	175.
Aethylacetamid	220.
Aethylamin	215.
Aethylamylanilin	436.
Aethylanilin	433.
Aethylbromür	213.
Aethylcarbaminsäure	202.
Aethylchlorür	211.
Aethylcyanamid	220.
Aethylcyanür	215.
Aethylfluorür	211.
Aethylgruppe	166.
Aethylharnstoff	219.
Aethyljodür	213.
Aethylkakodyl	222.
Aethylkohlensäure	199.
Aethyl-Methyläther	184.
Aethylphosphorige Säure	197.
Aethylphosphorsäure	198.
Aethylschwefelkohlenstoffsäure	203.
Aethylschwefelsäure	190.
Aethylschweflige Säure	189.
Aethylselenhydrat	221.
Aethylsulfhydrat	188.
Aethylwasserstoff	174.
Agrostemmin	800.
Ahornzucker	649.
Alanin	151.
Albumin	824.
Aldehyd	147.
Aldehydammoniak	148.
Alizarin	604.
Alkalien, Einwirkung auf organische Verbindungen	68.

	Seite.
Alkalimetalle, Einwirkung auf organische Verbindungen	69.
Alkohole	117.
Alkoholometer	181.
Allantoin	111.
Allantursäure	112.
Allophansäure	104.
Alloxan	107.
Alloxansäure	108.
Alloxantin	109.
Allyl	320.
Allylcarbamid	324.
Allylgruppe	320.
Allyloxyd	321.
Aloe	802.
Aloin	802.
Aloetinsäure	803.
Althionsäure	191.
Amalinsäure	116.
Amarin	454.
Amaron	460.
Ambrain	814.
Ambrasäure	814.
Ameisensäure	122.
Ameisensäure-Aethyläther	208.
Ameisensäure-Amyläther	268.
Ameisensäure-Methyläther	134.
Ammelid	99.
Ammelin	98.
Ammoniak, Einwirkung auf organische Verbindungen	68.
Amygdalin	461.
Amygdalinsäure	463.
Amyl	259, 260.
Amylalkohol	261.
Amyläther	262.
Amylamin	269.
Amylanilin	435.
Amylbromür	269.
Amylchlorür	268.
Amylen	259.
Amylgruppe	259.
Amylharnstoff	272.
Amyljodür	269.
Amylphosphorige Säure	265.
Amylschwefelsäure	263.
Amylschwefelkohlenstoffsäure	266.
Amylschweflige Säure	263.
Amylsulfhydrat	262.

	Seite.
Amylurethan	266.
Amylwasserstoff	260.
Amylxanthogensäure	266.
Anacardsäure	724.
Anchusin	818.
Andaquinwachs	317.
Anemonin	807.
Angelica-Acetylanhydrid	310.
Angelicagruppe	308.
Angelicasäure	309.
Angelicasäureanhydrid	310.
Anile	442.
Anilide	437.
Anilin	419.
Anilocyansäure	416.
Anilsäuren	444.
Anisaldehyd	521.
Anisalkohol	528.
Anisamid	523.
Anisaminsäure	527.
Anishydramid	528.
Anisidin	413.
Anisin	523.
Anisöl	529.
Anisoin	529.
Anisol	411.
Anissäure	523.
Anisyl	521.
Anisylchlorür	527.
Anisylgruppe	521.
Anisylige Säure	521.
Antiarin	809.
Antimonäthyl	226.
Antimonäthylium	228.
Antimonmethyl	144.
Antimonmethylium	144.
Apiin	660.
Apophyllinsäure	758.
Arachinsäure	298.
Arachylgruppe	297.
Arbutin	685.
Arctuvin	685.
Aricin	773.
Arsenäthyl	224.
Arsenäthylium	225.
Arsenmethyl	140.
Arsenmethyläthylium	226.
Arsenmethylamylium	272.
Arsenmethylium	143.

	Seite.
Asaron	807.
Asclepion	808.
Asparagin	355.
Asparaginsäure	356.
Asphalt	633.
Assamar	658.
Athamantin	804.
Atropin	792.
Azobenzid	399.
Azobenzil	465.
Azobenzin	398.
Azobenzoyl	460.
Azomarsäure	621.
Azonaphtylamin	597.
Azumsäure	81.
Bassorin	648.
Bebeerin	792.
Bebeerusäure	726.
Bensäure	288.
Benzaceton	466.
Benzaldehyd	449.
Benzalkohol	493.
Benzamid	482.
Benzaminamid	484.
Benzaminsäure	475.
Benzanilid	456.
Benzhydramid	459.
Benzhydrol	534.
Benzidin	399.
Benzil	464.
Benzilam	465.
Benzilimid	465.
Benzimid	459.
Benzilsäure	465.
Benzin	395.
Benzoemilchsäure	490.
Benzoesäure	467.
Benzoesäureanhydrid	477.
Benzoesäure-Phenyläther	471.
Benzoglycolsäure	489.
Benzoin	463.
Benzoinam	464.
Benzoinamid	463.
Benzolon	453.
Benzonitril	418.
Benzophenon	466.
Benzostilbin	453.
Benzoil	449.

	Seite.
Benzoylazotid	459.
Benzoylbromür	481.
Benzoylchlorür	479.
Benzoylcyanür	481.
Benzoylgruppe	449.
Benzoylhelicin	519.
Benzoyljodür	481.
Benzoylsalicyl	503.
Benzoylsulfür	479.
Benzoylureid	455.
Berberin	791.
Bernstein	631.
Bernsteinsäure	339.
Bernsteinsäureanhydrid	342.
Betaorcin	694.
Biäthylanilin	436.
Biäthylphosphorsäure	198.
Biamylanilin	436.
Biamylphosphorige Säure	265.
Bibromanilin	424.
Bichloranilin	424.
Bienenwachs	316.
Bier	180.
Binitranisidin	414.
Binitrobenzin	398.
Binitrobenzoesäure	474.
Binitrophenylalkohol	406.
Bittermandelöl	449.
Bittermandelölameisensäure	460.
Bittermandelwasser	451.
Bitumen	633.
Biuret	105.
Bixin	819.
Blausäure	81.
Bleiäthyle	233.
Blut	840.
Blutlaugensalz	87.
Borneocamphor	610.
Borsäure-Aethyläther	196.
Borsäure-Amyläther	264.
Borsäure-Methyläther	132.
Branntwein	180.
Brassicasäure	314.
Brenzcatechin	549.
Brenzmoringerbsäure	549.
Brenzterebinsäure	619.
Brenztraubensäure	375.
Brenzweinsäure	345.
Brenzweinsäureanhydrid	346.

	Seite.
Bresilin	811.
Brom, Bestimmung desselben	61.
Brom, Einwirkung auf organische Verbindungen	64.
Bromal	151.
Bromanilin	424.
Bromanissäure	525.
Brombenzoesäure	472.
Bromcyan	97.
Bromkohlenstoff	171.
Bromitonsäure	385.
Bromoform	136.
Bromotriconsäure	385.
Bromsubstitutionsproducte des Isatins	557.
Bromsubstitutionsproducte des Naphtalins	586.
Bromsubstitutionsproducte des Phenylalkohols	405.
Bromsubstitutionsproducte der Salicylsäure	507.
Bromsubstitutionsproducte des Terpentinöls	618.
Brucin	778.
Bryonin	816.
Butteressigsäure	252.
Buttersäure	244.
Buttersäureanhydrid	246.
Butyl	247, 248.
Butyläther	249.
Butylalkohol	248.
Butylamin	251.
Butylbromür	250.
Butylchlorür	250.
Butylcyanür	250.
Butylen	247.
Butyljodür	250.
Butylschwefelsäure	249.
Butylwasserstoff	248.
Butyral	242.
Butyraldehyd	242.
Butyramid	246.
Butyrin	305.
Butyron	243.
Butyronitril	241.
Butyryl	242.
Butyrylchlorür	246.
Butyrylgruppe	242.
Cacothelin	780.
Caffein	115.
Caincasäure	686.
Camphen	615.
Campholsäure	612.

	Seite.
Camphor	611.
Camphoramid	609.
Camphoraminsäure	609.
Camphorimid	610.
Camphorsäure	605.
Camphorsäureanhydrid	608.
Camphoryl	605.
Camphorylgruppe	605.
Cantharidin	814.
Capnomor	635.
Caprinaldehyd	283.
Caprinamid	285.
Caprinsäure	284.
Capron	273.
Capronalkohol	275.
Capronitril	269.
Capronsäure	273.
Capronsäureanhydrid	275.
Caproyl	273.
Caproylgruppe	273.
Capryl	278.
Caprylaldehyd	278.
Caprylalkohol	278.
Caprylen	280.
Caprylgruppe	278.
Caprylon	279.
Caprylsäure	280.
Caprylsäureanhydrid	280.
Caramel	657.
Carbamid	76.
Carbaminsäure	77.
Carbaminsäure-Aethyläther	201.
Carbaminsäure-Amyläther	266.
Carbaminsäure-Methyläther	132.
Carbolsäure	402.
Carbonyl	73.
Carbonylchlorür	76.
Carbostyril	537.
Carbothialdin	150.
Cardol	725.
Carminsäure	720.
Carbylsulfat	172.
Carotin	819.
Carvacrol	579.
Carvol	579.
Cascarillin	816.
Casein	830.
Cassiaöl	534.
Castorin	814.

	Seite.
Caryophyllin	808.
Catechin	678.
Catechusäure	678.
Catechugerbsäure	679.
Cathamin	811.
Cathartin	820.
Cellulose	640.
Cerebrinsäure	736.
Ceroten	299.
Cerotinsäure	298.
Cerotinsäure-Cerylätber	299.
Cerotylgruppe	298.
Cerylalkohol	299.
Cerylgruppe	299.
Ceten	291.
Cetrarsäure	701.
Cetyl	291.
Cetylanilin	435.
Cetyläther	292.
Cetylalkohol	292.
Cetylbromür	294.
Cetylchlorür	293.
Cetylgruppe	291.
Cetyljodür	294.
Cetylschwefelsäure	293.
Cetylsulfhydrat	292.
Chelerythrin	795.
Chelidonin	794.
Chelidonsäure	712.
Chelidoxanthin	816.
Chenocholsäure	733.
Chinagerbsäure	677.
Chinaroth	678.
Chinasäure	541.
Chinin	763.
Chinidin	767.
Chinicin	768.
Chinolin	773.
Chinon	542.
Chinongruppe	540.
Chinovasäure	687.
Chitin	833.
Chlor, Bestimmung desselben	61.
Chlor, Einwirkung auf Alkohol	182.
Chlor, „ „ organische Verbindungen	64.
Chloral	150.
Chloralid	151.
Chloranil	544.
Chloranilin	422.
Chloranilsäure	547.
Chloranissäure	525.
Chlorazol	833.
Chlorbenzoesäure	472.
Chlorbenzol	452.
Chlorcyan	95.
Chlorcyanamid	100.
Chloressigsäure	162.
Chlorhydrin	306.
Chloride, Einwirkung auf organische Verbindungen	67.
Chlorkohlenoxyd	76.
Chlorkohlensäure-Aethyläther	201.
Chlorkohlensäure-Methyläther	132.
Chlorkohlenstoff	135, 169.
Chloroform	134.
Chlorophyll	823.
Chloroxynaphtylsäure	598.
Chlorpikrin	135.
Chlorplatin, entzündliches	212.
Chlorsubstitutionsproducte des Aethers	186.
Chlorsubstitutionsproducte des Chinons	543.
Chlorsubstitutionsproducte des Holzgeistes	127.
Chlorsubstitutionsproducte des Hydrochinons	545.
Chlorsubstitutionsproducte des Isatins	557.
Chlorsubstitutionsproducte der methylschwefl. Säure	129.
Chlorsubstitutionsproducte des Naphtalins	582.
Chlorsubstitutionsproducte des Phenylalkohols	404.
Chlorsubstitutionsproducte der Salicylsäure	507.
Chlorsubstitutionsproducte des Terpentinöls	618.
Chlorzimmtsäure	536.
Cholacrol	735.
Cholesterin	733.
Cholesterilin	733.
Cholesterinsäure	734.
Cholesteron	733.
Cholestrophan	116.
Choloidansäure	734.
Choloidinsäure	731.
Cholonsäure	729.
Cholsäure	730.
Chondrin	836.
Chromicyanwasserstoffsäure	86.
Chromsäure, Einwirkung auf organische Verbindungen	65.
Chrysaminsäure	803.
Chrysanissäure	413.
Chrysen	636.

	Seite.
Chrysophansäure	694.
Chrysorhamnin	812.
Chylus	841.
Cinchonicin	772.
Cinchonidin	771.
Cinchonin	768.
Cinnamid	538.
Cinnamol	530.
Cinnamyl	530.
Cinnamylchlorür	538.
Cinnamylgruppe	530.
Citraconaminsäure	386.
Citraconchlorür	386.
Citraconsäure	384.
Citraconsäureanhydrid	385.
Citramid	381.
Citronenöl	621.
Citronensäure	378.
Cnicin	816.
Cobalticyanwasserstoffsäure	86.
Cocinsäure	286.
Codein	750.
Colchicin	739.
Collidin	739.
Collodion	642.
Colocynthin	817.
Colophen	615.
Colophonium	620.
Columbin	816.
Columbinsäure	726.
Comenaminsäure	709.
Comensäure	706.
Coniin	740.
Contact	178.
Convolvulin	687.
Convolvulinol	688.
Convolvulinolsäure	689.
Convolvulinsäure	688.
Corydalin	798.
Cotarnin	758.
Crotonsäure	724.
Cubebin	820.
Cumaramin	520.
Cumarin	519.
Cumarinsäure	520.
Cumenyl	567.
Cumenylgruppe	567.
Cumenylwasserstoff	567.
Cumidin	569.
Cuminalkohol	577.
Cuminamid	575.
Cuminol	572.
Cuminsäure	573.
Cuminsäureanhydrid	574.
Cumol	567.
Cumonitril	568.
Cumyl	571.
Cumylaldehyd	572.
Cumylchlorür	575.
Cumylgruppe	571.
Curcumin	813.
Curarin	799.
Cyamelid	92.
Cyamelursäure	101.
Cyan	80.
Cyanallylsulfhydrat	323.
Cyanamid	98.
Cyanamide	97.
Cyanamyl	269.
Cyananilin	429.
Cyanäthin	215.
Cyancumenyl	568.
Cyangruppe	79.
Cyanmethyl	137.
Cyansäure	90.
Cyansäure-Aethyläther	206.
Cyansäure-Amyläther	267.
Cyansäure-Methyläther	133.
Cyansäure-Phenyläther	416.
Cyantrityl	241.
Cyanursäure	91.
Cyanursäure-Aethyläther	208.
Cyanursäure-Methyläther	133.
Cyanwasserstoff-Bittermandelöl	458.
Cyanwasserstoff-Benzil	464.
Cyanwasserstoffsäure	81.
Cyclamin	818.
Cymen	576.
Cymyl	576.
Cymylalkohol	577.
Cymylgruppe	576.
Cymylwasserstoff	576.
Cystin	113.
Dampfdichte	58.
Darminhalt	842.
Darmsaft	840.
Daturin	792.

	Seite.
Delphinin	799.
Dextrin	646.
Diastase	829.
Diäthylamin	217.
Diäthylamylamin	271.
Diäthylcyanursäure	207.
Diäthylharnstoff	220.
Diäthylin	307.
Dialuramid	110.
Dialursäure	108.
Diamylamin	270.
Dianilide	439.
Dibenzoylimid	453.
Dicetylanilin	436.
Digitalin	819.
Dimethylamin	138.
Dimethylharnstoff	139.
Dinitranilin	428.
Diphänin	400.
Disacryl	307.
Doeglingsäure	314.
Dulcit	664.
Dyslysin	731.
Eigenschaften, physikalische	57.
Elaidin	314.
Elaidinsäure	313.
Elaldehyd	148.
Elaterin	817.
Elayl	167.
Ellagsäure	673.
Electrolyse	71.
Emetin	800.
Equisetsäure	381.
Ergotin	820.
Erucasäure	314.
Erythrinsäure	698.
Erythromannit	699.
Esdragonöl	529.
Essigsäure	158.
Essigsäureanhydrid	164.
Essigsäure-Aethyläther	209.
Essigsäure-Amyläther	268.
Essigsäure-Butyläther	250.
Essigsäure-Methyläther	162.
Essigsäure-Phenyläther	417.
Euchronsäure	716.
Eugenin	724.
Eugensäure	724.

	Seite.
Euxanthin	718.
Euxanthon	719.
Everninsäure	700.
Evernsäure	700.
Excremente	842.
Fäulniss	70.
Fenchelöl	529.
Ferricyanwasserstoffsäure	88.
Ferrocyanwasserstoffsäure	87.
Fette	315.
Fettsäure	349.
Fibrin	828.
Fibroin	832.
Flaveanwasserstoffsäure	81.
Flavin	466.
Flechtenstoffe	692.
Fleisch	839.
Flüchtige Oele	637.
Formel, Ermittelung derselben	61.
Formylgruppe	120.
Fruchtzucker	655.
Fumaramid	362.
Fumarimid	362.
Fumarsäure	360.
Furfuramid	393.
Furfurin	393.
Furfurol	392.
Fuselöl	261.
Gährung	71.
Gährung, weinige	177.
Galläpfelgerbsäure	666.
Galle	839.
Gallenfarbstoffe	837.
Gallensäuren	727.
Gallhuminsäure	674.
Gallussäure	670.
Gallussäureamid	669.
Gaultheriaöl	504.
Gentianasäure	721.
Gentianin	721.
Gerbsäuren	666.
Glaucin	800.
Glaucopicrin	801.
Globulin	826.
Glucinsäure	657.
Glucoside	665.
Glutin	835.

	Seite.
Glycerin	302.
Glycerinschwefelsäure	304.
Glycerinphosphorsäure	304.
Glycocoll	120.
Glycocholsäure	727.
Glycolid	122.
Glycollamid	122.
Glycollsäure	121.
Glycyrrhizin	815.
Guajacen	630.
Guajacharz	630.
Guajacöl	631.
Guajacsäure	630.
Guanin	112.
Gummi	647.
Gutta Percha	633.
Gyrophorsäure	700.
Haematein	810.
Haematin	837.
Haematoxylin	810.
Haematokrystallin	826.
Harmalin	784.
Harmin	787.
Harn	841.
Harnige Säure	112.
Harnsäure	105.
Harnstoff	101.
Harze	624.
Harze des Terpentins	619.
Hederinsäure	727.
Hefe	177.
Helenen	808.
Helenin	808.
Helicin	517.
Helicoidin	518.
Hematin	811.
Hemipinsäure	761.
Hesperidin	820.
Hexyl	275.
Hexylalkohol	275.
Hexylen	275.
Hipparaffin	487.
Hippursäure	485.
Hitze, Einwirkung auf organische Verbindungen	69.
Homolactinsäure	122.
Holzgeist	126.
Holzschwefelsäure	643.

	Seite.
Hornsubstanz	831.
Humuskörper	658.
Hydranyochin	79.
Hydrindin	564.
Hydrobenzamid	452.
Hydrochinon	545.
Hydrochinon, grünes	546.
Hydrocinnamid	534.
Hydrocyanaldin	151.
Hydromellon	100.
Hydrosalicylamid	501.
Hydrylamin	670.
Hyocholsäure	732.
Hyoglycholsäure	732.
Hyoscyamin	793.
Hypogasäure	311.
Hypoxanthin	112.
Jalappin	689.
Jalappinol	690.
Jalappinolsäure	690.
Jalappinsäure	690.
Jervin	790.
Igasurin	780.
Igasursäure	726.
Ilicin	821.
Imabenzil	464.
Imasatin	558.
Imesatin	558.
Imperatorin	805.
Indigblau	551.
Indigogruppe	551.
Indigweiss	553.
Indin	563.
Inosinsäure	115.
Inosit	661.
Inulin	645.
Jod, Bestimmung desselben	61.
Jod, Einwirkung auf organische Verbindungen	64.
Jodanilin	425.
Jodcyan	97.
Jodhydrin	307.
Jodmecon	712.
Jodoform	136.
Ipecacuanhasäure	726.
Ipomsäure	691.
Isäthionsäure	173.
Isamid	559.

Seite.

Isamsäure 558.
Isatimid 559.
Isatin 555.
Isatinsäure. 560.
Isatyd 561.
Isomerin 63.
Isoterebenthen. 614.
Isoweinsäure 373.
Itaconsäure 383.

Kaffeegerbsäure 676.
Kakodyl 140.
Kaliumalkoholat 177.
Kämpherin 821.
Katalytische Kraft. . . . 176.
Kautschuck 632.
Kieselsäure-Aethyläther . . 196.
Kieselsäure-Amyläther . . . 265.
Kirschlorbeerwasser . . . 451.
Kino 679.
Kleber 829.
Knallsäure. 193.
Knochen 838.
Kohlenhydrate. 640.
Kohlenoxyd 73.
Kohlensäure 75.
Kohlensäure-Aethyläther . . 200.
Kohlensäure-Aethyl-Methyläther 201.
Kohlensäure-Amyläther . . 266.
Kohlensäure-Butyläther . . 250.
Kohlensäure-Gruppe . . . 73.
Kohlenstoff, Bestimmung desselben 60.
Kohlenwasserstoffe, dem Terpentinöl isomerische. . . 621.
Korksäure. 348.
Kramersäure 726.
Krapp. 602.
Kreatin 113.
Kreatinin 114.
Kreosot 634.
Kressylalkohol. 494.
Krokonsäure 74.

Lack 629.
Lackmus 694.
Lactamid 155.
Lactid. 154.
Lactucon 822.

Seite.

Lactucin 822.
Laurin 821.
Laurinsäure, Laurestearinsäure 285.
Lauron, Laurostearon . . . 285.
Laurostearin 305.
Lauryl 285.
Laurylgruppe 285.
Lecanorsäure 696.
Legumin 831.
Leim 835.
Leimzucker 120.
Leinöl. 319.
Leucin. 254.
Leukolin 773.
Lichenin 646.
Lichenstearinsäure. 701.
Licht, polarisirtes 50.
Licht, Einwirkung auf organische Verbindungen . 72.
Limonin 820.
Lipinsäure. 387.
Liriodendrin 821.
Lithofellinsäure 735.
Lophin 455.
Luteolin 819.
Lutidin 793.
Lymphe 841.

Magensaft 839.
Malamid 355.
Maleinsäure 358.
Maleinsäureanhydrid . . . 360.
Mandelsäure 461.
Mangostin. 806.
Mannit 662.
Margarinsäure. 294.
Meconaminsäure 706.
Meconin 762.
Meconsäure 703.
Meconsäuregruppe. 702.
Melam 98.
Melamin 98.
Melampyrin 821.
Melanilin 431.
Melen. 300.
Melissinsäure 300.
Melitose 655.
Mellimid 716.
Mellithsäure 714.

	Seite.
Mellonüre	100.
Menispermin	797.
Mercaptan	188.
Mesaconsäure	386.
Mesitylen	157.
Mesoxalsäure	111.
Metaceton	236.
Metaldehyd	148.
Metanaphtalin	636.
Metastyrol	531.
Metaterebenthen	614.
Metaweinsäure	372.
Methyl	125.
Methyläther	127.
Methyläthylamin	217.
Methyläthylamylamin	271.
Methyläthylharnstoff	220.
Methylal	127.
Methylalkohol	126.
Methylamin	137.
Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat	437.
Methyläthylanilin	435.
Methylamylanilin	436.
Methylanilin	433.
Methylbromür	136.
Methylcarbaminsäure	133.
Methylchlorür	134.
Methylcyanamid	139.
Methyldiäthylamylammonium	271.
Methylen	124.
Methylgruppe	124.
Methylharnstoff	139.
Methyljodür	136.
Methylkohlensäure	132.
Methylschwefelsäure	131.
Methylschweflige Säure	129.
Methylschwefelkohlenstoffsäure	133.
Methylsulfhydrat	128.
Methylsulfocarbonat	133.
Methyltriäthylammonium	219.
Methylwasserstoff	125.
Methylxantogensäure	133.
Methyluramin	115.
Metoluidin	497.
Milch	841.
Milchsäure	152.
Milchsäure-Aethyläther	209.
Milchsäureanhydrid	152.

	Seite.
Milchzucker	656.
Moosstärke	646.
Morindin	813.
Morindon	813.
Moringasäure	310.
Moringerbsäure	674.
Morinsäure	676.
Morphin	747.
Murexan	110.
Murexid	110.
Muskeln	839.
Mycomelinsäure	109.
Myricylalkohol	301.
Myricylgruppe	301.
Myristin	305.
Myristinsäure	287.
Myristinsäureanhydrid	288.
Myriston	287.
Myristyl	287.
Myristilgruppe	287.
Myronsäure	328.
Myrosin	328.
Myroxocarpin	540.
Naphtalin	581.
Naphtionsäure	594.
Naphtylamin	596.
Naphtylgruppe	580.
Narcein	762.
Narcotin	756.
Nelkensäure	724.
Nerven	839.
Nicotianin	746.
Nicotin	743.
Nithialin	427.
Nitranilin	426.
Nitranisidin	413.
Nitranissäure	526.
Nitrazophenylamin	429.
Nitrobenzin	397.
Nitrobenzoesäure	472.
Nitrobittermandelöl	451.
Nitrocholsäure	735.
Nitrococcussäure	721.
Nitroferricyanwasserstoffsäure	89.
Nitrohippursäure	489.
Nitromannit	663.
Nitromesidin	157.
Nitrophenaminsäure	409.

	Seite.
Nitrophenetidin	415.
Nitropropionsäure	238.
Nitroprussidwasserstoffsäure	89.
Nitrosulfobittermandelöl	456.
Nitrotyrosin	835.
Nitroverbindungen d. Anisols	412.
„ d. Naphtalins	589.
Nitroverbindungen d. Phenetols	415.
„ d. Phenylalkohols	405.
Nitroweinsäure	373.
Nitrozimmtsäure	536.
Nonylen	283.
Oelbildendes Gas	167.
Oele, flüchtige	621.
Oelsäure	167.
Oenanthaldehyd	276.
Oenanthol	276.
Oenanthsäure	282.
Oenanthyl	276.
Oenanthylamid	277.
Oenanthylgruppe	276.
Oenanthylsäure	277.
Oenanthylsäureanhydrid	277.
Olein	313.
Oleophosphorsäure	736.
Olivil	809.
Ononetin	681.
Ononin	680.
Onospin	681.
Opiammon	760.
Opianaldehyd	759.
Opiansäure	759.
Opianschweflige Säure	760.
Opianyl	759.
Opium	746.
Orcein	693.
Orcin	692.
Organische Chemie, Definition	1.
Organische Verbindungen	1.
Oroselon	805.
Orseille	694.
Orsellinsäure	696.
Otobit	822.
Oxalsäure	329.
Oxalursäure	111.
Oxalyl	329.
Oxalylgruppe	329.
Oxamethon	337.
Oxamethylan	337.
Oxamylan	338.
Oxamid	336.
Oxaminsäure	337.
Oxybenzoesäure	514.
Oxycanthin	791.
Oxyde der schweren Metalle, Einwirkung auf organische Verbindungen	65.
Oxyphensäure	549.
Oxyphenylgruppe	548.
Oxyprotein	832.
Oxypyrolsäure	351.
Palmitin	305.
Palmitinsäure	289.
Palmitinsäure-Cetyläther	293.
Palmitinsäure-Myricyläther	301.
Palmiton	289.
Palmityl	289.
Palmitylaldehyd	289.
Palmitylgruppe	289.
Panacon	815.
Panaquilon	815.
Pankreatische Saft	839.
Papaverin	754.
Paraamylum	646.
Parabansäure	111.
Paracyan	80.
Paraffin	300.
Paragallussäure	669.
Paraglycocholsäure	729.
Paramenispermin	797.
Parasalicyl	502.
Parellsäure	697.
Parimid	716.
Pectinkörper	659.
Pelargon	281.
Pelargonsäure	281.
Pelargonsäureanhydrid	282.
Pelargyl	281.
Pelargylchlorür	282.
Pelargylgruppe	281.
Pelosin	795.
Perchlormethylchlorür	135.
Persulfocyan	95.
Persulfocyansäure	94.
Perubalsam	540.
Petinin	251.

	Seite.
Peucedanin	805.
Pflaster	320.
Phenamylol	415.
Phenetol	414.
Phenyl.	394, 411.
Phenyläther	411.
Phenylalkohol	402.
Phenylamin	419.
Phenylchlorür	417.
Phenylcyanür	418.
Phenylsäure	402.
Phenylschwefelsäure	416.
Phenylwasserstoff	395.
Phillygenin	686.
Phillyrin	685.
Pflanzenfibrin	829.
Pflanzenleim	829.
Phloretin	682.
Phloretinsäure	683.
Phloridzein	683.
Phloridzin	682.
Phloroglucin	683.
Phoron	610.
Phosgengas	76.
Phosphor, Bestimmung desselben	61.
Phosphorchlorid, Einwirkung auf organ. Verbindungen	66.
Phosphorchlorür	67.
Phosphorigsäure-Aethyläther	197.
Phosphormethyl	139.
Phosphoroxychlorid, Einwirkung auf organische Verbindungen	67.
Phosphorsäureanhydrid	66.
Phosphorsäure-Aethyläther	199.
Phosphorsäure-Phenyläther	416.
Phtalsäure	599.
Phycit	699.
Physalin	6.
Physetölsäure	311.
Picolin	738.
Picroerythrin	698.
Picrotoxin	797.
Pikramid	429.
Plkraminsäure	410.
Pikril	458.
Pikrinsäure	408.
Pikrolichenin	821.
Pimarsäure	620.
Pimelinsäure	347.

	Seite.
Pininsäure	620.
Pinipikrin	817.
Pinit	665.
Piperidin	782.
Piperin	781.
Cpitzahrinsäure	722.
Platinabsatz, verpuffender	212.
Platincyanwasserstoffsäure	85.
Plumbagin	822.
Polarisation	60.
Polychromsäure	803.
Populin	518.
Porphyrsäure	720.
Propion	236.
Propionamid	238.
Propionitril	215.
Propionsäure	237.
Propionsäure.Amyläther	268.
Propionsäureanhydrid	238.
Propionyl	235.
Propionylgruppe	235.
Propylal	236.
Propylaldehyd	235.
Propylalkohol	241.
Propylamin	241.
Propylen	239.
Proteinchlorid	833.
Proteinschwefelsäure	832.
Proteinstoffe	823.
Purpurin	605.
Purpursäure	110.
Pyren	636.
Pyridin	737.
Pyrogallussäure	672.
Pyroguajacin	631.
Pyrolbasen	740.
Pyromeconsäure	710.
Pyromellithsäure	717.
Pyroschleimsäure	391.
Pyrotartrimid	347.
Pyrotartrylgruppe	344.
Pyroxanthin	635.
Pyroxylin	641.
Quassin	817.
Quecksilberäthyl	234.
Quecksilbermethyl	146.
Quercetin	680.
Quercit	664.

Bayerische StaatsBibliothek

Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Limpricht, Heinrich,

Grundriß der organischen Chemie

Braunschweig 1855

Chem. 211 q

urn:nbn:de:bvb:12-bsb10073303-0